



DEPARTAMENTO TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE

FACULTAD DE CIENCIAS DEL MAR Y AMBIENTALES.

UNIVERSIDAD DE CÁDIZ

*"CODIGESTIÓN ANAERÓBICA DE
ESTIÉRCOL Y LODOS DE
DEPURADORA PARA PRODUCCIÓN
DE BIOGÁS"*

Trabajo de Fin de Master
Perfil Investigador

Karina García Amado
Noviembre 2009

“CODIGESTIÓN ANAERÓBICA DE ESTIÉRCOL Y LODOS DE DEPURADORA PARA PRODUCCION DE BIOGÁS”

Memoria presentada por la alumna Karina García Amado como
Trabajo Final de Máster Oficial en Gestión Integral del Agua
(Perfil Investigador) de la Universidad de Cádiz.

Fdo. Karina García Amado
Cádiz, Noviembre de 2009

EL PRESENTE TRABAJO DE INVESTIGACIÓN HA SIDO
DIRIGIDO POR LA PROFESORA DOCTORA D. MONTSERRAT
PEREZ GARCÍA, PROFESORA TITULAR DE LA UNIVERSIDAD
DEL ÁREA “TECNOLOGÍAS DEL MEDIO AMBIENTE” DE LA
UNIVERSIDAD DE CADIZ.

EL DIRECTOR

Fdo: D. Montserrat Pérez García

A mis papás, Estela y Daniel
A mis hermanos, Euge, Manu y Maxi
A mis abuelos...

Gracias!!!!

A Dios por haberme permitido vivir esta etapa, un año diferente, en el que no solo adquirí conocimientos académicos, sino también, y creo, lo mas importante, vivencias humanas y experiencias muy valiosas;

A mi familia, por estar conmigo a pesar de la distancia, por apoyarme en todo momento, por darme ánimo y comprender cada una de mis decisiones;

A mis amigos "de allá" porque me han demostrado que la amistad no tiene fronteras, ni distancias...

A mis amigos "de acá" por ser mi familia durante todo este año, por los lazos creados, por los tantos momentos compartidos y sobre todo por la paciencia!

A Montserrat Pérez García, por toda la ayuda brindada durante el desarrollo de este trabajo de investigación, por las horas dedicadas en la corrección de esta Memoria, y sobre todo, por la gran calidez humana;

A todo el Departamento de Tecnología de Medio Ambiente, mis compañeros de trabajo durante estos meses. En especial, gracias a todos aquellos que me ayudaron en todo momento, gracias por la paciencia y por tantos momentos compartidos tanto dentro como fuera del laboratorio.

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1	Digestión Anaeróbica. Fundamentos.....	2
1.2	Codigestión Anaeróbica. Fundamentos.....	4
2.	OBJETIVOS.....	5
3.	MATERIALES Y METODOS.....	6
3.1	Metodología y plan de trabajo.....	6
3.1.1	Caracterización inicial de las materias primas a utilizar en la codigestión.....	6
3.1.2	Ensayos de biodegradabilidad anaerobia mesofílica y termofílica de mezclas estiércol – lodos de EDAR.....	7
3.1.3	Efecto de la agitación en ensayos de biodegradabilidad anaerobia mesofílica y termofílica de mezclas estiércol de vaca - lodos de EDAR.....	9
3.2	Equipos utilizados y condiciones de operación.....	10
3.3	Técnicas analíticas empleadas.....	12
3.3.1	pH.....	12
3.3.2	Sólidos Totales y Sólidos Volátiles.....	13
3.3.3	Sólidos en Suspensión Totales y Volátiles.....	13
3.3.4	Carbono Orgánico Disuelto.....	14
3.3.5	Demanda Química de Oxígeno.....	14
3.3.5.1	Demanda Química de Oxígeno Total.....	14
3.3.5.2	Demanda Química de Oxígeno Soluble.....	15
3.3.6	Alcalinidad.....	15
3.3.7	Amonio.....	16
3.3.8	Nitrógeno Total Kjeldhal.....	16
3.3.9	Ácidos Grasos Volátiles.....	17
3.3.10	Detección de Coliformes fecales.....	17
3.3.11	Cuantificación de microorganismos anaerobios metanogénicos.....	19
3.3.12	Volumen de biogás generado.....	20
3.3.13	Composición del biogás.....	21
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	23
4.1	Caracterización inicial de las materias primas a utilizar en la codigestión	23
4.2	Ensayos de biodegradabilidad anaerobia termofílica y mesofílica de mezclas estiércol – lodos de EDAR.....	25
4.2.1	Ensayos de biodegradabilidad anaerobia termofílica.....	25
4.2.1.1	Mezcla 1: 25% Estiércol vacuno – 75% Lodos de EDAR.....	26
4.2.1.2	Mezcla 2: 50% Estiércol vacuno – 50% Lodos de EDAR.....	28
4.2.1.3	Mezcla 3: 75% Estiércol vacuno – 25% Lodos de EDAR.....	30
4.2.1.4	Producción de metano alcanzada en los ensayos en termofílico.....	32
4.2.1.5	Parámetros evaluados que definieron la elección de la mezcla óptima..	34
4.2.2	Ensayos de biodegradabilidad anaerobia mesofílica.....	36
4.2.2.1	Mezcla 1: 25% Estiércol vacuno – 75% Lodos de EDAR.....	36
4.2.2.2	Mezcla 2: 50% Estiércol vacuno – 50% Lodos de EDAR.....	38
4.2.2.3	Mezcla 3: 75% Estiércol vacuno – 25% Lodos de EDAR.....	40
4.2.2.4	Producción de metano alcanzada en los ensayos en mesofílico.....	42
4.2.2.5	Parámetros evaluados que definieron la elección de la mezcla óptima..	45
4.3	Biodegradabilidad anaerobia termofílica y mesofílica de mezclas estiércol–lodos de EDAR en ensayos agitados.....	48
4.3.1	Biodegradabilidad anaerobia termofílica en ensayos agitados.....	48

4.3.1.1	Evolución de los parámetros durante el transcurso del ensayo	52
4.3.1.2	Producción de metano alcanzada en los ensayos en termofílico	56
4.3.2	Biodegradabilidad anaerobia mesofílica en ensayos agitados.....	57
4.3.2.1	Evolución de los parámetros durante el transcurso del ensayo	60
4.3.2.2	Producción de metano alcanzada en los ensayos en mesofílico	64
4.3.3	Comparación de los Ensayos en Termofílico vs. Mesofílico	65
5.	CONCLUSIONES.....	67
6.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

1. INTRODUCCIÓN

La depuración de las aguas residuales urbanas consiste en la eliminación, mediante una combinación de procesos físicos, químicos y biológicos, de la mayor parte de la contaminación, tanto disuelta como en suspensión, presente en dichas aguas.

Como consecuencia de la aplicación de tales procesos se obtiene un residuo semisólido denominado comúnmente lodos, fangos de depuración, o biosólidos. Los biosólidos son materiales orgánicos ricos en nutrientes como el N, P y K, y están constituidos en más del 60% de materia orgánica. También presentan trazas de metales y pequeñas cantidades de otros productos químicos, así como diferentes microorganismos. Esta generación de lodos en exceso es el principal problema al que se enfrentan las estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR). Aproximadamente entre el 0.5 y el 2% del agua tratada se transforma en lodos que son necesarios gestionar, con un coste que supera el 50% de los costes de operación de la EDAR.

Este aumento de lodos es debido tanto al crecimiento en el número de estaciones depuradoras, consecuencia de la puesta en práctica de la Directiva Europea sobre Tratamiento de Aguas Residuales Urbanas (91/271/CEE), como al aumento en el nivel de tratamiento del agua.

Asimismo, el reciente borrador del II Plan Nacional de Lodos de Depuradora (IIPNLD), basándose en los resultados del I Plan Nacional de Lodos de Depuradora (IPNLD) y en los datos de los Planes de Residuos de diversas comunidades autónomas, ha estimado que la producción de lodos en España, en el año 2005, ascendió a un total de 1.120.000 toneladas de lodos expresados como materia seca, lo que supone un incremento de un 39 % desde el año 1997. La valorización en usos agrícolas de los lodos deberá ser de al menos el 70 % antes de 2011, el 40 % estabilizados por digestión anaerobia u otros tratamientos, exceptuando el compostaje.

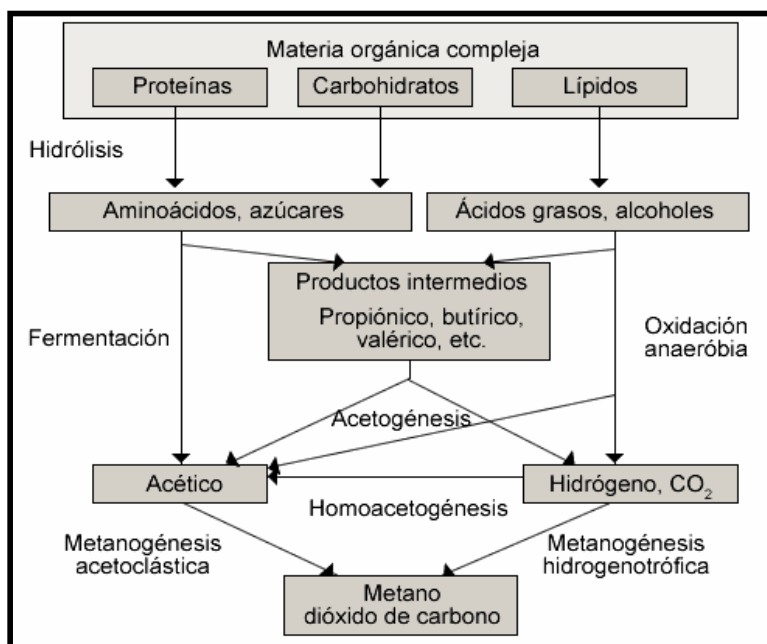
Por otro lado, la intensificación de la ganadería, ha provocado el aumento en la generación de estiércol vacuno, potencialmente contaminante. Esta intensificación de la producción animal se inició durante la década del cincuenta y, en esencia, implica la concentración de animales por unidad de superficie y el aumento en el uso de insumos (Upton 1997). Hasta 1980, en Europa tuvo lugar un incremento sostenido de la

producción, que acompañó el aumento de la demanda de productos pecuarios, en particular de porcinos y de aves (EIPPCB 2001). Estados Unidos atravesó un proceso similar, con un incremento sostenido de los denominados “establecimientos de alimentación de animales en confinamiento” (Concentrated Animal Feeding Operations - CAFOs). Este nuevo escenario, a su vez, originó diversas reglamentaciones con el objeto de disminuir el impacto ambiental de estas nuevas prácticas al limitar el número de animales por superficie.

1.1 Digestión Anaeróbica. Fundamentos.

La digestión anaeróbica consiste en la oxidación biológica de la materia orgánica mediante microorganismos específicos en ausencia de oxígeno molecular. Como consecuencia de este proceso, la materia orgánica se transforma por un lado en productos estables e inertes, y por el otro, en biogás (principalmente metano y dióxido de carbono), ambos productos con un valor energético considerable.

La degradación anaeróbica es un proceso complejo en el que intervienen diferentes grupos microbianos, de manera coordinada y secuencial, para transformar la materia orgánica presente en los lodos hasta los productos finales del proceso (Esquema N° 1.1).



Esquema N° 1.1: Etapas de la Digestión Anaeróbica.

A continuación se describen brevemente las etapas que componen el proceso de digestión anaeróbica (Middlebrooks et al, 1982):

- a) **Hidrólisis:** este término indica la conversión de compuestos orgánicos complejos e insolubles (lípidos, proteínas y carbohidratos) en otros compuestos más sencillos y solubles en agua. Esta etapa es fundamental para suministrar los compuestos orgánicos necesarios para la estabilización anaeróbica en forma que pueden ser utilizados por las bacterias responsables de las dos etapas siguientes.
- b) **Acidogénesis:** los compuestos orgánicos sencillos generados en la etapa anterior son utilizados por las bacterias generadoras de ácidos. Como resultado se produce su conversión en ácidos orgánicos volátiles (acetato, propionato, butirato, etc.), alcoholes y otros subproductos importantes para etapas posteriores (amoníaco, hidrógeno y dióxido de carbono). Esta etapa la pueden llevar a cabo bacterias anaeróbicas o facultativas.
- c) **Acetogénesis:** las bacterias acetogénicas son microorganismos que viven en estrecha colaboración con las *Archaeas metanogénicas*. Estos microorganismos son capaces de transformar los ácidos grasos resultantes de la etapa anterior en los sustratos propios de la metanogénesis (acetato, dióxido de carbono e hidrógeno).
- d) **Metanogénesis:** una vez que se han formado ácidos orgánicos, dos nuevas categorías de bacterias entra en acción, aquellas que convierten el acetato en metano y dióxido de carbono (acetoclásticos) y aquellas que combinan el dióxido de carbono y el hidrógeno para producir metano y agua (hidrotróficos). Esta fase de la digestión anaeróbica es fundamentalmente para conseguir la eliminación de materia orgánica, ya que los productos finales no contribuyen a la DBO ni a la DQO del medio.

A diferencia de lo que ocurre con la fase acidogénica, el metabolismo de estas bacterias es más lento y además, son mucho más sensibles a distintas condiciones ambientales, tales como pH y temperatura (Moreno, 1991).

1.2 Codigestión Anaeróbica. Fundamentos.

La Codigestión Anaeróbica es el tratamiento anaeróbico conjunto de residuos orgánicos de diferente origen y composición, con el objetivo de aprovechar las complementariedad de las composiciones, permitiendo mayores eficiencias del proceso.

Como ventajas de este proceso, pueden enumerarse las siguientes:

- Mejora el balance de nutrientes del sustrato (C:N:P = 300:5:1);
- Disminuye los contenidos de residuos estacionales;
- Genera una mayor producción de biogás;
- Constituye una vía eficaz para conseguir materias primas o ingresos por concepto de gestión de residuos.

Existen residuos biodegradables, de diferentes orígenes, que tienen un potencial de producción de biogás relativamente bajo debido a su bajo contenido de materia orgánica, comparados con otros tipos de residuos, además de su baja biodegradabilidad. En estos casos, la codigestión de residuos se presenta como una metodología exitosa a escala mundial. En este proceso se combinan varias mezclas de sustratos orgánicos biodegradables, logrando aumentar el potencial de producción de biogás por kilogramo de mezcla degradado. Existe un gran número de ejemplos donde se ha demostrado la efectividad de este proceso y donde la producción de biogás incluso se ha triplicado. La principal ventaja de la codigestión está en aprovechar la sinergia de las mezclas y compensar las carencias de cada uno de los sustratos por separado.

La digestión conjunta de lodos de depuradora y estiércol de vaca, en particular, presenta las ventajas de compartir instalaciones de tratamiento; unificar metodologías de gestión; reducir costes de inversión y explotación y amortiguar las variaciones temporales de composición y producción de cada residuo por separado. Además, la codigestión de residuos orgánicos de diferente origen ha resultado una metodología exitosa tanto en régimen termofílico como mesofílico, por lo que estas variantes serían aplicables a la codigestión de los mencionados residuos.

El presente trabajo plantea el estudio de la codigestión de dos tipos de residuos de importancia tanto por su volumen de generación como por su gestión y problemática ambiental: estiércol de vaca y lodos de las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales.

2. OBJETIVOS

El objetivo global el presente trabajo es seleccionar las condiciones de operación idóneas del proceso de codigestión anaerobia de estiércol y lodos de depuradora que optimicen la generación de biogas.

A su vez, este objetivo general se desglosa en dos objetivos parciales, a saber:

1. Determinar el porcentaje de mezcla óptimo estiércol - lodos de EDAR para la codigestión en condiciones de temperatura termofílicas (55 °C).
2. Determinar el porcentaje de mezcla óptimo estiércol - lodos de EDAR para la codigestión en condiciones de temperatura mesofílicas (35 °C).

3. MATERIALES Y METODOS

A continuación se presenta la metodología utilizada para el desarrollo del presente trabajo experimental, así como una descripción de los equipos y técnicas empleados para la consecución de los objetivos planteados en el apartado anterior.

3.1 Metodología y plan de trabajo

El trabajo de investigación se desarrolla en 3 etapas, a saber:

1º - Caracterización analítica inicial de las materias primas que posteriormente se utilizarán en la codigestión: estiércol vacuno y lodos de EDAR;

2º - Ensayos de biodegradabilidad de diferentes mezclas estiércol – lodos de EDAR en condiciones discontinuas y sin agitación, operando en condiciones mesofílicas y termofílicas de temperatura. Este estudio permitirá seleccionar la mezcla estiércol-lodos de EDAR más adecuada en base a la producción de metano generada en el ensayo.

3º - Estudio de biodegradabilidad de la mezcla estiércol – lodos de EDAR seleccionada en la etapa anterior incorporando agitación mecánica en los ensayos desarrollados, y operando en ambos rangos mesofílico y termofílico de temperatura.

3.1.1 *Caracterización inicial de las materias primas a utilizar en la codigestión*

El estiércol a codigerir se recogió de en la granja ganadera (semi-intensiva) García de Quirós, ubicada en La Cañada del Verdugo del Puerto de Santa María – Cádiz.

Los lodos mixtos proceden de la Estación Depuradora de Aguas Residuales (E.D.A.R.) de Arcos de la Frontera-Cádiz. Se utilizaron mezclas homogéneas al 50% de lodos procedentes del tratamiento primario y del secundario, simulando las condiciones

de operación de la planta depuradora. Cabe mencionar que la depuradora no incorpora un punto de mezclado de ambas corrientes previo al espesador, por lo que esta operación de mezclado y homogeneización tuvo que hacerse en el laboratorio.

Como punto de partida para este trabajo, se caracterizaron ambos residuos por separado realizando para ello los siguientes análisis físico-químicos: pH, Sólidos Totales y Volátiles (ST y SV), Carbono Orgánico Total (COT), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Alcalinidad, Amonio (NH_4^+), Nitrógeno Total Kjeldhal (NTK) y Ácidos Grasos Volátiles (AGV).

Los resultados relativos a esta etapa experimental se exponen en el *apartado 4.1. de Resultados y Discusión*.

3.1.2 Ensayos de biodegradabilidad anaerobia mesofílica y termofílica de mezclas estiércol – lodos de EDAR.

Los ensayos se realizaron en reactores de vidrio de 500 mL de volumen total (450 mL de volumen útil), los cuales disponían de una única salida para la recolección del biogás producido. La boca de entrada, una vez llenado el reactor, se sellaba con silicona para evitar fugas de gas durante el ensayo.

Las mezclas ensayadas fueron las siguientes (todas expresadas en Volumen/Volumen):

- *Mezcla 1:* 25% Estiércol – 75% Lodos de EDAR.
- *Mezcla 2:* 50% Estiércol – 50% Lodos de EDAR.
- *Mezcla 3:* 75% Estiércol – 25% Lodos de EDAR.

Cabe aclarar que para el caso del estiércol se aceptó una densidad media de 800 kg/m^3 , (Caballero de la Calle, 2002) y se pesaron las cantidades correspondientes para obtener los volúmenes en cuestión, ya que con este material es más preciso trabajar con peso que con volumen.

A las mezclas obtenidas, y antes de adicionar el inóculo, se les realizó una caracterización físico-química completa análoga a la de los residuos por separado. Los parámetros analizados fueron: pH, Sólidos Totales y Volátiles (ST y SV), Carbono

Orgánico Total (COT), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Alcalinidad, Amonio (NH_4^+), Nitrógeno Total Kjeldhal (NTK) y Ácidos Grasos Volátiles (AGV).

Los inóculos mesofílico y termofílico proceden del efluente de sendos reactores en funcionamiento del Grupo de Investigación. El porcentaje de inoculación fue, en todos los casos, del 10% del volumen útil (esto supone 45 mL de inóculo y 405 mL de las mezclas de residuos mencionadas).

Todos los ensayos se han desarrollado por duplicado incorporando, además, cuatro blancos constituidos por 202,5 mL (50% del volumen útil) de inóculo mesofílico y termofílico respectivamente. Antes de la puesta en marcha se recirculó nitrógeno en cada reactor para desplazar el posible oxígeno presente en el medio y de esta forma inertizarlo. A la salida de cada reactor se incorporó una bolsa Tedlar para recoger el biogás producido y facilitar su muestreo (volumen y composición). Los análisis de gas se realizaron cada 48 horas.

Los ensayos fueron de tipo Batch, es decir, en discontinuo y sin agitación del medio. La duración de los mismos fue de 43 días.

A fin de evitar la inhibición de los microorganismos metanogénicos, semanalmente fue controlado el pH, corrigiéndolo con Hidróxido de Sodio (NaOH) en los casos necesarios para mantenerlo en un rango cercano a la neutralidad (pH 7) hasta alcanzar la estabilidad.

Por tanto, los únicos parámetros controlados durante el transcurso del ensayo fueron: pH, volumen de biogás producido y composición del mismo.

Una vez los reactores dejaron de generar metano, indicando el final del proceso degradativo, se desmontaron y se analizó el contenido de cada uno de ellos: pH, Sólidos Totales y Volátiles (ST y SV), Carbono Orgánico Total (COT), Demanda Química de Oxígeno Total y Soluble (DQO_T y DQO_S), Alcalinidad, Amonio (NH_4^+), Nitrógeno Total Kjeldhal (NTK) y Ácidos Grasos Volátiles (AGV). Esto permite estudiar el efecto que tiene el ensayo de biodegradabilidad sobre cada uno de los parámetros indicados.

Los resultados relativos a esta etapa experimental se exponen en el *apartado 4.2. de Resultados y Discusión*.

3.1.3 Efecto de la agitación en ensayos de biodegradabilidad anaerobia mesofílica y termofílica de mezclas estiércol de vaca - lodos de EDAR.

Una vez determinada y seleccionada la mezcla óptima más biodegradable según el ensayo anterior, se procedió a realizar un nuevo ensayo de biodegradabilidad utilizando reactores de mayor volumen que permitieran hacer un seguimiento temporal del proceso degradativo involucrado. Además, los nuevos reactores incorporan dispositivos de agitación que favorecen el contacto biomasa-sustrato y, por tanto, favorecen la biodegradación. Los reactores utilizados presentaban un volumen útil de 1700 mL para el tratamiento mesofílico y 2700 mL para el tratamiento termofílico (los volúmenes totales eran de 2 y 3 litros respectivamente). Los ensayos se desarrollaron, asimismo, por duplicado.

Cabe aclarar que para las nuevas mezclas de sustratos se recogieron residuos frescos en aras de reproducir las mismas condiciones que en los ensayos anteriores.

Una vez preparada la mezcla (25% de estiércol y 75% de lodos de EDAR) se llenaron los reactores y se los colocó dentro de los baños termostáticos a 35 °C y 55 °C (tratamientos mesofílico y termofílico respectivamente). Asimismo, se montaron los correspondientes blancos mesofílicos y termofílicos. Antes de la puesta en marcha, se recirculó nitrógeno en cada reactor para desplazar el posible oxígeno presente en el medio y de esta forma inertizarlo.

En la **Tabla N° 3.1** se detallan las características de cada uno de los reactores.

Tabla N° 3.1: Volúmenes de residuos e inóculos utilizados para el montaje de los reactores.

	Reactores Mesofílicos	Reactores Termofílicos
Volumen Total Reactor (mL)	2000	3000
Volumen Útil Reactor (mL)	1700	2700
Inóculo (mL)	170 (10% volumen útil)	270 (10% volumen útil)
Estiércol (mL)	382,5 (25% volumen restante)	607,5 (25% volumen restante)
Lodos Mixtos (mL)	1147,5 (75% volumen restante)	1822,5 (75% volumen restante)
Blancos (mL)	850 (50% volumen útil)	1350 (50% volumen útil)

En este caso, para la caracterización inicial, además de los análisis físico-químicos se acometieron análisis de tipo microbiológico con el fin de caracterizar mejor el proceso y analizar el comportamiento de cada reactor. Los análisis realizados a los sustratos e inóculos fueron: pH, Sólidos Totales y Volátiles (ST y SV), Sólidos Suspendidos Totales y Volátiles (SST y SSV), Carbono Orgánico Total (COT), Demanda Química de Oxígeno Total y Soluble (DQO_T y DQO_S), Alcalinidad, Amonio (NH₄⁺), Nitrógeno Total Kjeldhal (NTK), Ácidos Grasos Volátiles (AGV), Coliformes Fecales (CF) y Recuento de microorganismos metanógenos.

Además se realizó un seguimiento temporal más detallado de algunos parámetros los cuales permiten detectar cualquier anomalía o fallo del proceso degradativo. Los análisis realizados periódicamente fueron los siguientes: pH, Sólidos Totales y Volátiles (ST y SV), Sólidos Suspendidos Totales y Volátiles (SST y SSV), Carbono Orgánico Total (COT), Demanda Química de Oxígeno Total y Soluble (DQO_T y DQO_S), Amonio (NH₄⁺) y Ácidos Grasos Volátiles (AGV). También, utilizando el mismo método que en la etapa anterior, se determinó periódicamente el volumen y composición del biogás generado.

El ensayo tuvo una duración de 43 días, día en el cual se desmontaron los reactores y se procedió al análisis de todos los parámetros medidos inicialmente, a fin de evaluar las variaciones que sufrieron los mismos.

Los resultados relativos a esta etapa experimental se exponen en el *apartado 4.3. de Resultados y Discusión*.

3.2 Equipos utilizados y condiciones de operación

Para el primer ensayo de biodegradabilidad se utilizaron como reactores 16 kitasatos de vidrio (**Imagen N° 3.1**), los cuales disponen de una salida para la recolección del biogás generado y una boca de entrada por donde se extraen las muestras para su correspondiente análisis.



Imagen N° 3.1: Kitasatos de vidrio utilizados como reactores.

Para el mantenimiento de la temperatura se utilizaron 2 baños termostáticos, uno mesofílico, a 35°C y otro termofílico a 55°C (**Imagen N° 3.2**).



Imagen N° 3.2: Batería de baños mesofílicos (superior) y termofílicos (inferior) utilizados para el primer ensayo de biodegradabilidad.

El segundo ensayo de biodegradabilidad se llevó a cabo en una batería de 6 reactores (de los cuales se utilizaron solo 4) de 2 L, para el estudio en mesofílico, y en una batería de 4 reactores de iguales características pero de 3 L para el termofílico, todos ellos inmersos en su correspondiente baño termostático (**Imagen N° 3.3**).



Imagen N° 3.3: Batería del baño mesofílico (izquierda) y termofílico (derecha) utilizados para el ensayo de biodegradabilidad con agitación.

Cada reactor consta de los siguientes elementos:

- Un vaso de acero inoxidable de 2 ó 3 litros de volumen total, según corresponda.
- Un sistema de agitación compuesto por una varilla de acero inoxidable, con aspas perpendiculares al eje de agitación, adaptada a un motor completamente aislado que opera a 20 r.p.m. La cabeza motora se acopla al vaso mediante cierres herméticos, asegurando condiciones estancas, y es conectada a una toma de corriente situada en el baño termostático, permitiendo así condiciones de mezcla completa.
- Una salida para el biogás generado.
- Una válvula con cierre manual para la toma de muestras. A través de ella se introduce una varilla de acero hueca conectada a una jeringa de 60 mL, mediante la que se extrae la muestra.

El baño dispone de un sistema de flotador de nivel conectado a un depósito de que permite restituir el agua perdida por evaporación. La temperatura deseada se consigue por calentamiento a través de resistencias eléctricas.

Este sistema ha sido patentado (referencia de patente: P200500938) por el *Grupo de Investigación "Tratamiento Biológico de Residuos" perteneciente al TEP-181 (Tecnologías del Medio Ambiente), del Departamento de Tecnologías del Medio Ambiente, de la Universidad de Cádiz.*

3.3 Técnicas analíticas empleadas

La mayoría de las técnicas analíticas utilizadas en las diversas etapas experimentales del trabajo corresponden a las descritas en los Métodos Estándar para el Análisis de Aguas Potables y Residuales (APHA; AWWA; WPCF; 1989).

3.3.1 pH

La determinación del pH se realizó periódicamente sobre el mismo residuo en digestión, para lo cual era necesario abrir cada reactor al momento de la toma de muestra y medición. Se utilizó un pHmetro, previamente calibrado con soluciones

patrón a pH 4 y 7, modelo microPH-2001 de CRISON de dos cifras decimales de precisión.

La medición se realizó de forma directa de acuerdo al método normalizado 4500B de la APHA-AWWA-WPFC, 1989, por inmersión del electrodo de pH en la muestra convenientemente homogeneizada mediante agitación.

3.3.2 Sólidos Totales y Sólidos Volátiles.

Los sólidos totales (ST) se determinaron sobre las muestras brutas de sustrato de cada reactor. La determinación se realizó de acuerdo con el método normalizado 2540B de la APHA-AWWA-WPFC, por gravimetría utilizando una balanza autocalibrante OHAUS Explorer con una precisión de 0,0001 gramos, previa desecación de las muestras a 105°C hasta peso constante, en una estufa de secado y esterilización modelo CONTERM de SELECTA. Los resultados se expresan como porcentaje de sólidos totales sobre el total de muestra.

Los sólidos volátiles totales (SV) se determinaron, igualmente, por gravimetría, a partir del residuo seco obtenido en la anterior determinación (método normalizado 2540E). Éste se calcinó en un horno mufla modelo ELF14 de CARBOLITE a 550°C hasta peso constante. Los resultados se expresan como porcentaje de sólidos volátiles sobre los sólidos totales.

3.3.3 Sólidos en Suspensión Totales y Volátiles

Los sólidos en suspensión totales (SST) se determinaron sobre el sobrenadante de la centrifugación de las muestras brutas de sustrato de cada reactor. La determinación se realizó de acuerdo con el método normalizado 2540D de la APHA-AWWA-WPFC, filtrando a vacío cada muestra a través de filtros de fibra de vidrio de 0,45 µm, y luego, el residuo retenido en el mismo, es determinado mediante gravimetría utilizando una balanza autocalibrante OHAUS Explorer con una precisión de 0,0001 gramos, previa desecación de las muestras a 105°C hasta peso constante, en una estufa de secado y esterilización modelo CONTERM de SELECTA. Los resultados se expresan como gramos de sólidos totales por litro de muestra.

Los sólidos volátiles en suspensión (SSV) se determinaron, igualmente, por gravimetría, a partir del residuo seco obtenido en la anterior determinación. Éste se calcinó en un horno mufla modelo ELF14 de CARBOLITE a 550°C hasta peso constante. Los resultados se expresan como gramos de sólidos volátiles por litro de muestra.

3.3.4 Carbono Orgánico Disuelto

Este parámetro permite determinar en forma directa, la cantidad de materia orgánica presente en los residuos de los reactores.

Se utilizó el método normalizado de combustión-infrarrojos de la APHA-AWWA-WPFC-5310-B y el equipo utilizado fue un Analizador de Carbono Orgánico Total, modelo Shimadzu TOC-5050^a que utiliza aire sintético como gas portador.

El sobrenadante, procedente de la preparación de las muestras, es filtrado a vacío a través de un filtro de fibra de vidrio de 0,45 µm de tamaño promedio de poro y diluido en una proporción 1:10 con agua destilada Milli Ro.

El valor de carbono orgánico total se obtiene por diferencia entre la cantidad de CO₂ desprendido de la oxidación completa de la muestra a 685 °C (Carbono Total, CT) y el CO₂ desprendido del tratamiento ácido de la muestra con Ácido Fosfórico 1:4 (Carbono Inorgánico Total, CIT).

3.3.5 Demanda Química de Oxígeno

3.3.5.1 Demanda Química de Oxígeno Total

La Demanda Química de Oxígeno Total (DQO_T) se realizó con las muestras brutas de sustrato de cada reactor.

La determinación de la DQO_T se realiza mediante una modificación del método 5220D de la APHA-AWWA-WPFC, 1989, para muestras con valores de DQO entre 500 y 3000 mg/L. Para la oxidación de la muestra se utiliza un reactivo compuesto de una solución oxidante de dicromato potásico 0,5 N disuelto en una mezcla de ácido sulfúrico y ácido ortofosfórico. Esta solución oxidante incluye sulfato de plata que actúa como catalizador de la oxidación.

Se mezclan 3 mL de reactivo con 2 mL de muestra bruta, se introduce en viales de vidrio PYREX con tapón de rosca y se incuban en un termoreactor a 150°C durante dos horas, añadiéndole previamente una microcuchara de sulfato de mercurio II (para evitar posibles interferencias de haluros).

Posteriormente se determina el exceso de dicromato reducido a Cr^{3+} , de color verde, por espectrofotometría a una longitud de onda de 585 nm. En nuestro caso se utiliza un espectrofotómetro modelo Helios α de Termo (Electrón Corporation). La calibración de esta técnica se realiza con patrones de glucosa de concentración conocida.

3.3.5.2 Demanda Química de Oxígeno Soluble

La Demanda Química de Oxígeno Soluble (DQO_s) se realizó con el sobrenadante de las muestras brutas de sustrato de cada reactor, las cuales fueron centrifugadas y luego filtradas por filtros de fibra de vidrio de poro de 0,45 μm .

La determinación de la DQO_s se realiza mediante el método 5220D de la APHA-AWWA-WPFC, 1989. Por lo tanto el procedimiento de la determinación es el mismo que el utilizado para la DQO_T.

3.3.6 Alcalinidad

La determinación de la alcalinidad se realizó mediante una técnica volumétrica de valoración potenciométrica hasta punto final. Este método es una variación del 2320-B de la APHA-AWWA-WPFC, 1989.

La muestra obtenida de cada reactor, previamente centrifugada durante 10 minutos a 2000 r.p.m. y filtrada a través de una membrana de 0,45 μm de tamaño de poro, fue diluida en agua destilada, en una proporción 1:50 e inmediatamente titulada con ácido sulfúrico 0,2 N hasta pH final 4,3.

Se utilizó un equipo de titración CRISON



Imagen N° 3.4: Equipo Compact Titrator S+

Compact Titrator S+ (**Imagen N° 3.4**), que

permite la determinación del punto de inflexión final de titulación. Los resultados se expresan como $\text{mg CaCO}_3 / \text{L}$.

3.3.7 Amonio

La determinación de amonio fue realizada a partir del método de destilación y posterior titulación descrito por el método 4500-NH₃B de la APHA-AWWA-WPFC, 1989. La muestra, previamente centrifugada y filtrada con filtros de poro 0,45 μm , y tamponada a pH 9,5 con tampón borato, fue destilada a una solución de ácido bórico. Para esto se utilizó una Unidad de Destilación BÜCHI B-324. Posteriormente a la destilación, la cantidad de amonio se determinó titulométricamente con H₂SO₄ estándar y un indicador mixto. Para la titulación se utilizó un equipo de titración CRISON Compact Titrator S+.

3.3.8 Nitrógeno Total Kjeldhal

Tal como su nombre lo indica, la determinación de este parámetro se hizo siguiendo el método 4500-N_{org}B (Método macro-kjeldhal) de la APHA-AWWA-WPFC, 1989. El análisis se realizó utilizando las muestras brutas de sustrato de cada reactor. El procedimiento para este parámetro consiste en una digestión, en donde, en presencia de H₂SO₄, sulfato potásico (K₂SO₄) y sulfato mercúrico (HgSO₄) catalizador, el nitrógeno amino de muchos materiales orgánicos se transforma en sulfato de amonio, como también lo hacen el amoníaco libre y nitrógeno-amonio. Durante la digestión de la



Imagen N° 3.5: Unidad de Destilación BÜCHI B-324

muestra, se forma un complejo de mercurio amonio que luego se descompone por el tiosulfato de sodio. Luego de la descomposición, el amoníaco se destila desde un medio alcalino y se absorbe en ácido bórico. Para la destilación, se utilizó la misma unidad de

destilación que para la determinación de amonio (**Imagen N° 3.5**). Para la determinación del amoníaco se procedió exactamente de la misma forma que se hizo para el amonio en el ítem anterior.

3.3.9 Ácidos Grasos Volátiles

Los Ácidos Grasos Volátiles (AGV) se determinan por cromatografía gaseosa, midiendo cuantitativamente las concentraciones de nueve AGV desde dos átomos de carbono hasta siete. Para ello se utilizó un cromatógrafo modelo GC-17A de SHIMADZU dotado de un inyector SHIMADZU AOC-20i, un detector de ionización de llama (FID), un split 1:10 y una columna Nukol (polietilenglicol modificado nitrotereftálico) de 30 m de longitud, diámetro interno de 0,25 mm y grosor de película de 0,25µm. El puerto de inyección se encuentra a 200 °C, el detector a 250 °C y la columna se somete al siguiente programa de temperatura: Temperatura inicial de 115 °C durante dos minutos y rampa de 5 °C/ min hasta 195 °C, temperatura que se mantiene constante durante 18 min. El gas portador es Helio, con un caudal de 50 ml/ min a 600 KPa.

Para el análisis, el sobrenadante que se obtiene de la centrifugación de las muestras brutas de sustrato de cada reactor, es filtrado por filtros de fibra de vidrio de 0,45 µm y luego por filtros Millipore GVWP025000 DE 0,22 µm de tamaño medio de poro. La muestra una vez filtrada es diluida (1:2) con una disolución de agua y ácido fosfórico y se utiliza fenol como patrón interno (5 µl de muestra, 1 µl de fenol y 4 µl de la disolución de agua y ácido fosfórico). En el cromatógrafo se inyectan 2 µl de muestra filtrada y diluida y tras 10 minutos el equipo proporciona las áreas de los picos para los distintos ácidos expresadas en función del área del Fenol.

3.3.10 Detección de Coliformes fecales.

La determinación de colonias de coliformes fecales en muestras de lodos se realizó en base al método 9221C de la APHA-AWWA-WPFC, 1989, mediante la técnica del Número Más Probable (NMP).

El medio de cultivo utilizado fue el A-1 de Difco, compuesto por triptona, lactosa, cloruro sódico y salicina. Consta de una sola etapa, presuntiva y confirmativa a la vez.

Las diferentes diluciones de la muestra bruta se realizaron de acuerdo con la Normativa EPA (Class A Alternative 1).

Se prepararon cuatro series de 5 tubos con 10 mL de medio de cultivo, la primera de doble concentración y las otras dos de concentración sencilla. En cada tubo se introdujo una campana Durham. Se esterilizó en autoclave a 120 °C durante 15 minutos (cerciorándose de que no quede gas en la campana).

Una vez enfriados los tubos, se inocularon, siempre bajo condiciones estériles, 10 mL de una dilución 1:10 de la muestra bruta del sustrato de los reactores en agua tamponada, en los tubos de doble concentración y 1, 10 y 1 mL, respectivamente, en los tubos de concentración sencilla (**Imagen N° 3.6**).



Imagen N° 3.6: Tubos inoculados antes de ser incubados

Los tubos inoculados fueron incubados durante 24 horas a $44,5^{\circ}\text{C} \pm 0,2$. La aparición de gas en la campana es una reacción positiva que indica la presencia de coliformes fecales. Se realiza un conteo de los tubos positivos y se determina el NMP/100 mL a partir de datos tabulados en los métodos estándar.

Los resultados se expresan como NMP/g ST según la EPA, y el cálculo de los mismos se realiza de la siguiente manera:

$$\frac{NMP}{g\ ST} = \frac{(10 \cdot NMP/100\text{ mL})}{(\text{mayor volumen usado} \cdot \%ST)} \quad \text{Ecuación N° 3.1}$$

3.3.11 Cuantificación de microorganismos anaerobios metanogénicos

La cuantificación de la población metanogénica presente en el digestor se ha realizado mediante la técnica de Microscopía de Epifluorescencia aprovechando su autofluorescencia natural.

Esta técnica consiste en el recuento directo de bacterias metanógenas que pueden ser reconocidas por su fuerte capacidad autofluorescente bajo condiciones oxidantes. Esta fluorescencia es debida a la presencia de la coenzima o cofactor F_{420} que presenta una absorción máxima a 420 nm. La observación al microscopio se realiza empleando una cámara de conteo.

El protocolo de análisis seguido en este trabajo está basado en la metodología específica para recuento de metanógenas descrita por Montero (2006), y en el procedimiento descrito en ASM (1991) sobre la técnica de microscopía con cámara de recuento.

La toma de muestra se realiza en frascos estériles que contienen glutaraldehído, que actúa como fijador de las muestras, a partir de las muestras brutas de sustrato de cada reactor, preservando la muestra de la exposición de la luz. Antes de proceder a la dilución de las muestras se agitaban en el frasco tomamuestras inicial, durante cinco minutos tras los cuales las muestras se diluían en tampón fosfato KH_2PO_4 , (pH 7,2) esterilizado y filtrado por 0,2 μm .

En la etapa de recuento al microscopio se utilizó una cámara Neubauer improved “bright-line” de 0,1 mm de profundidad y un área de 0.0025 mm². Una vez limpia la cámara se coloca un cubreobjeto de 22x22 mm sobre las áreas de recuento y, a continuación, se procede al llenado de cada una de las mismas con 5 μL de muestra diluida usando una pipeta Eppendorf. Finalmente, se añade sobre el cubreobjeto una gota de aceite de inmersión no fluorescente.

Para la observación y recuento al microscopio se ha utilizado un equipo Nikon Labophot-2A/2



Imagen N° 3.7: Nikon Labophot-2A/2

(Imagen N° 3.7) que incorpora un sistema automático de fotografía Nikon Microflex AFX-DX al que se encuentra acoplado una cámara fotográfica modelo FX-35DX que permite la obtención de microfotografías de las observaciones efectuadas.

Para la observación de las muestras se ha seleccionado un bloque de filtros Nikon BV-1A que permite la obtención de una radiación de excitación con una longitud de onda entre 400 y 440 nm, y una selección, mediante el filtro barrera, de una longitud de onda de 460 nm.

La determinación del número de bacterias metanogénicas por mililitro de muestra original se ha calculado mediante la siguiente ecuación:

$$N = \frac{(n \cdot d \cdot 10^8)}{p} \quad \text{Ecuación N° 3.2}$$

Donde:

N = número de bacterias metanogénicas por mililitro

n = número de bacterias contadas

d = dilución de la muestra

p = profundidad de la cámara en μm

3.3.12 Volumen de biogás generado

En todos los casos se emplearon bolsas de muestreo y almacenamiento de gases (SKC serie 232) fabricadas con Tedlar, de 5 litros de capacidad. El volumen de biogás generado se cuantificó mediante un caudalímetro de gases.

Las bolsas tedlar están dotadas de una conexión con válvula y un septum que permite la toma de muestra de gases del interior utilizando una jeringa para gases Dynatech Gastight de 1mL.

La cuantificación del volumen en la bolsa se realizó empleando un sistema de extracción de dos componentes (Imagen N° 3.8):



Imagen N° 3.8: Bomba de succión de gases Laboport KNF (KT-18) y flujómetro de gases de precisión Ritter TG-

- Bomba de succión de gases Laboport KNF (KT-18) con una capacidad de 5,5 L/ minuto en condiciones estándar de presión y temperatura.

- Flujómetro de gases de precisión Ritter TG-1 tipo tambor rotatorio sumergido en aceite sintético Rixol-III que tiene un error máximo del 0,2%. Este equipo lleva incorporado un termómetro y un manómetro de aceite para poder realizar la compensación de volumen debida a las diferentes condiciones de temperatura y presión de las muestras. Una vez realizadas las correcciones correspondientes a la temperatura y presión del sistema, los resultados se expresan en litros de biogás producidos.

3.3.13 Composición del biogás

La composición del biogás, expresada como porcentaje de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono y metano se determina por cromatografía gaseosa.

El equipo utilizado es un cromatógrafo Shimadzu GC-14B constituido por:

- Columna empacada de acero inoxidable Carbosieve S-II de 2 metros de longitud y 1/8 de pulgada de diámetro del tipo tamiz molecular.

- Inyección directa mediante *glass insert* liso a 100°C. La inyección de muestra se realiza con una jeringa Dynatech Gastight de 1 mL.

- Detector de conductividad térmica (TCD), que opera a 150°C, con pre-horno a 175°C y con una intensidad de corriente en el filamento de 50 mA.

La programación de temperaturas del horno del equipo se detalla a continuación:

1º) Temperatura constante de 55°C durante 7 minutos.

2º) Rampa de temperatura de 40°C/ min hasta alcanzar 150°C.

3º) Temperatura constante de 155°C durante 5,5 minutos.

4º) Rampa de temperatura de 40°C/ min hasta alcanzar 180°C.

5º) Temperatura constante de 180°C durante 4,3 minutos.

El gas portador utilizado es el Helio a un caudal de 30 mL/ min a 500 kPa.

Para la obtención de los factores de respuesta de los componentes del biogás se ha empleado una mezcla comercial de gases preparada por Carburos Metálicos S.A., que atiende a la composición que se detalla en la **Tabla N° 3.2.**

Tabla N° 3.2: Composición del biogás patrón

Componente	Hidrógeno	Oxígeno	Nitrógeno	Metano	Dióxido de carbono
% v/v	5,02	1,99	5,00	63,00	20,00

Inyectando diferentes cantidades de muestra es posible establecer relaciones lineales entre la concentración de los componentes y las áreas de pico determinadas. En la **Imagen N° 3.9** se muestra un cromatograma tipo del patrón de mezcla de gases.

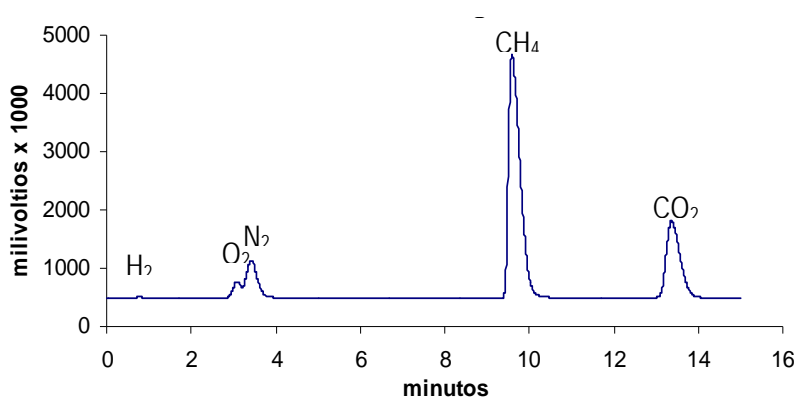


Imagen N° 3.9: Cromatograma tipo del patrón de mezcla de gases empleado.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se exponen los resultados más relevantes obtenidos en las etapas experimentales del plan de trabajo: caracterización inicial de las materias primas a utilizar en la codigestión, ensayos de biodegradabilidad anaerobia termofílica y mesofílica de mezclas estiércol – lodos de EDAR, y efecto de la agitación en ensayos de biodegradabilidad anaerobia termofílica y mesofílica de mezclas estiércol – lodos de EDAR.

4.1 Caracterización inicial de las materias primas a utilizar en la codigestión

Tal como se mencionó en el *epígrafe 3.3.1.* del capítulo de *Materiales y Métodos*, antes de comenzar con los ensayos se procedió a realizar una exhaustiva caracterización físico-química a ambos residuos, estiércol vacuno y lodos mixtos de la EDAR Arcos de la Frontera.

Indicar que para la determinación en estiércol de algunos parámetros físico-químicos fue necesario proceder a la lixiviación del residuo. Para ello se realizó una dilución 1:10 del estiércol en agua destilada, una posterior centrifugación durante 10 minutos a 4000 r.p.m. y, finalmente, el filtrado del sobrenadante a través de filtros de fibra de vidrio de 0,45 µm de tamaño de poro. Este pretratamiento fue necesario para los siguientes análisis: NH_4^+ , DQO_s , alcalinidad y COD. Para el resto de las determinaciones (ST, SV, NTK y DQO_T) se utilizó la muestra bruta.

La relación Carbono/Nitrógeno (C/N) se calculó utilizando la **Ecuación N° 4.1**

$$C/N = \frac{SV[\%] \times 0,58}{N[\%]} \quad \text{Ecuación N° 1}$$

Dado que se desarrollaron dos baterías de ensayos, así mismo se llevaron a cabo dos caracterizaciones analíticas de los residuos. Los resultados fueron muy similares en ambas caracterización y, por ello, solo se presentan los valores medios de los diferentes parámetros. En las **Tablas N° 4.1 y 4.2** se presentan los resultados obtenidos para la caracterización del estiércol y de los lodos mixtos, respectivamente, incluyendo el valor medio y desviación estándar de los mismos.

Tabla N° 4.1: Resultados de la caracterización físico-química del estiércol.

PARAMETRO	VALOR MEDIO	DESV. ESTANDAR
pH (lixiviado) (upH)	6,37	0,91
Sólidos Totales (%)	18,24	0,54
Sólidos Volátiles (% ST)	83,37	0,49
Amonio (mg NH ₃ -N/kg)	74,62	50,09
Nitrógeno Total Kjeldhal (% s/peso seco)	1,82	0,09
DQO Total (g O ₂ /L)	98,21	3,62
DQO Soluble (g O ₂ /L)	64,15	13,81
Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)	3475,00	318,20
Carbono Orgánico Total (ppm)	19235,00	975,81
Relación C/N	26,57	

Tabla N° 4.2: Resultados de la caracterización físico-química de los lodos mixtos de EDAR.

PARAMETRO	VALOR MEDIO	DESV. ESTANDAR
pH (upH)	6,81	0,12
Sólidos Totales (%)	1,43	0,29
Sólidos Volátiles (% ST)	69,73	3,67
Amonio (mg NH ₃ -N/kg)	34,84	12,59
Nitrógeno Total (% s/peso seco)	8,59	1,18
DQO Total (g O ₂ /L)	15,71	2,34
DQO Soluble (g O ₂ /L)	0,59	0,30
Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)	1030,00	115,96
Carbono Orgánico Total (ppm)	117,99	8,12
Relación C/N	4,71	
Acidez Total (mg Acético/L)	45,4	

Según las **Tablas N° 4.1 y 4.2** el estiércol presenta una mayor carga orgánica así como un mayor contenido de sólidos, mientras que los lodos, por su parte, poseen una mayor concentración de nitrógeno, macronutriente esencial para el desarrollo bacteriano.

4.2 Ensayos de biodegradabilidad anaerobia termofílica y mesofílica de mezclas estiércol – lodos de EDAR.

Tal como se describió en el *epígrafe 3.1.2* del capítulo *Materiales y Métodos*, el seguimiento de los ensayos de biodegradabilidad se realizó a partir de la medición periódica del pH, así como del volumen y composición de biogas generado durante el proceso. Además se realizó una exhaustiva caracterización de las mezclas al principio y al final del ensayo para evaluar el proceso degradativo.

A continuación se exponen los valores iniciales y finales de los diferentes parámetros analizados en cada ensayo según el rango de temperatura: termofílico y mesofílico. Si bien cada uno de los ensayos se realizó por duplicado, en este trabajo solo se presentan los resultados correspondientes a una de las réplicas de cada prueba, como fórmula para simplificar el tratamiento de los datos obtenidos.

4.2.1 Ensayos de biodegradabilidad anaerobia termofílica

Seguidamente, se presentan los resultados experimentales para los ensayos abordados en condiciones termofílicas (55°C). Cabe aclarar que los análisis iniciales se realizaron una vez adicionado el inóculo en cada ensayo, el cual representaba un 10% del volumen total a codigerir.

Dado que las mezclas a codigerir eran análogas independientemente de las condiciones de temperatura seleccionadas, los valores iniciales de los diferentes parámetros han sido iguales. Por ejemplo, para la mezcla 1, el valor inicial de COD es coincidente para el residuo que se introdujo en el reactor termofílico y para el introducido en el mesofílico.

4.2.1.1 Mezcla 1: 25% Estiércol vacuno – 75% Lodos de EDAR (T-25EV-75LE)

En la **Tabla N° 4.3** se presentan los valores iniciales y finales de los diferentes parámetros analizados en el ensayo T-25EV-75LE.

Tabla N° 4.3: Valores iniciales y finales correspondientes a la mezcla T-25EV-75LE.

PARAMETRO	INICIO DEL TRATAMIENTO	FINAL DEL TRATAMIENTO
pH (upH)	5,52	7,50
Sólidos Totales (%)	5,22 ± 0,08	3,80 ± 0,03
Sólidos Volátiles (% ST)	76,90 ± 0,02	71,62 ± 0,08
Amonio (mg NH ₃ -N/kg)	109,12 ± 7,17	625,69 ± 1,43
Nitrógeno Total (% s/peso seco)	2,94 ± 0,09	38,51 ± 20,79
DQO Total (g O ₂ /L)	78,13 ± 4,17	35,23 ± 0,38
DQO Soluble (g O ₂ /L)	18,01 ± 0,72	6,89 ± 0,61
Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)	1940 ± 50,00	3980 ± 10
Carbono Orgánico Total (ppm)	4547,50 ± 139,30	1105,00 ± 5,66
Relación C/N	15,17	1,08
Acidez Total (mg Acético/L)	1384,3	111,7

A continuación se presentan gráficamente (**Gráficos N° 4.1 y 4.2**) los datos mostrados anteriormente en la **Tabla N° 4.3**. Como puede apreciarse en el **Gráfico N° 4.1-a**, se produce una reducción de sólidos totales y volátiles (alrededor de 30 y 11% respectivamente) al final del ensayo. En cuanto a los valores de pH y alcalinidad, puede observarse que ambos parámetros sufren un aumento en sus valores tras el tratamiento (**Gráfico N° 4.1-b**). En el **Gráfico N° 4.1-c** se exhiben aquellos parámetros relacionados con el contenido de materia orgánica de los residuos: DQO_T, DQO_S y COD. En todos los casos, como era de esperar, se produce una disminución de sus valores: 55, 62 y

76% respectivamente. En relación al Nitrógeno, en el **Gráfico N° 4.1-d** se muestran los valores iniciales y finales correspondientes al contenido de NH_4 y de N_{org} . Este último ha sido estimado a partir de los resultados obtenidos de NTK y de NH_4 , ya que la concentración de NTK determinada en una muestra a través del método Kjeldhal, refleja la cantidad total de nitrógeno presente, suma del nitrógeno orgánico en sus diversas formas (proteínas y ácidos nucleicos en diversos estados de degradación, urea, aminas, etc.) y el ion amonio, principal componente inorgánico.

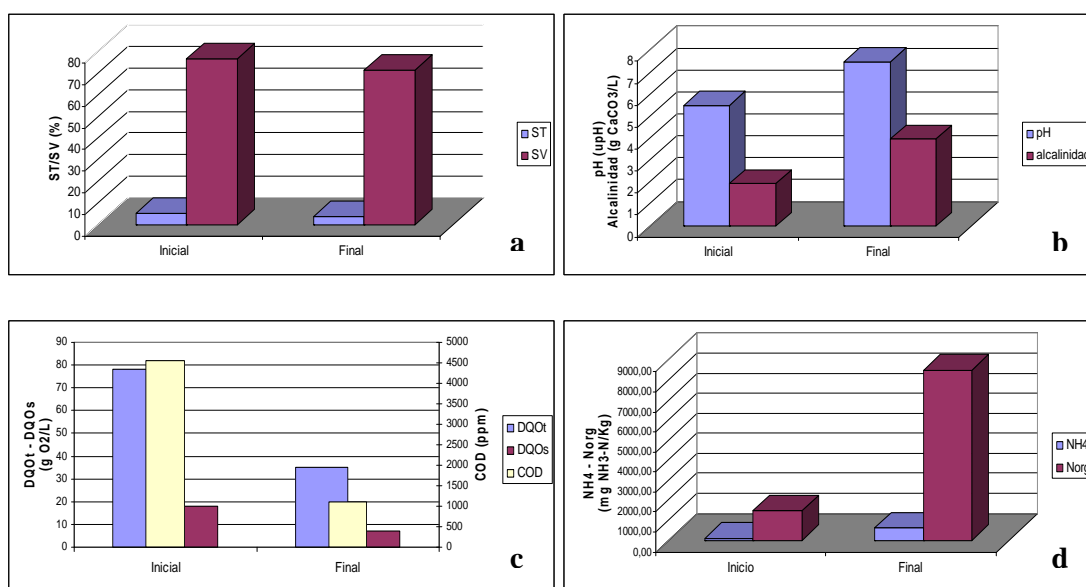


Gráfico N° 4.1: Valores iniciales y finales de ST y SV (a), pH y Alcalinidad (b), DQO_T, DQO_S y COD (c), y de NH_4 y N_{org} (d) obtenidos en el ensayo T-25EV-75LE.

Por último, en el **Gráfico N° 4.2** se presenta la evolución de los diferentes AGV en el ensayo. Claramente se observa que el valor de acidez total disminuye en más del 90% (**Tabla N° 4.3**), consistente con el hecho de que todos los ácidos han sido consumidos casi en su totalidad.

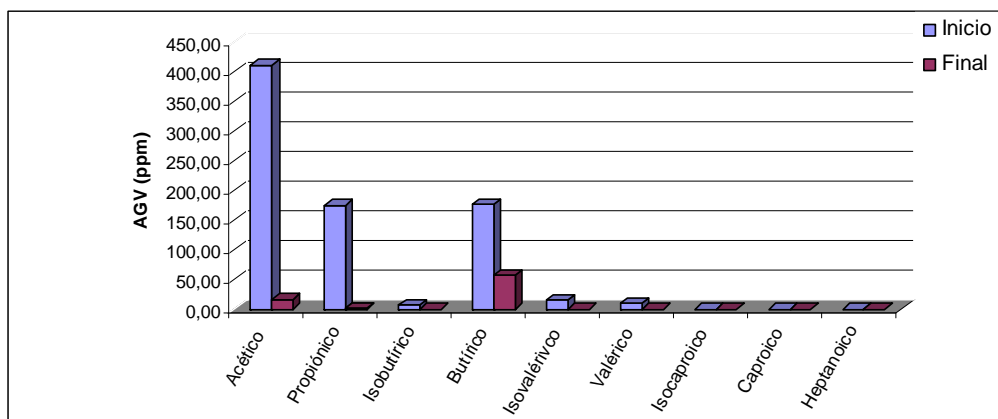


Gráfico N° 4.2: Valores iniciales y finales de los diferentes AGV obtenidos en el ensayo T-25EV-75LE.

4.2.1.2 Mezcla 2: 50% Estiércol vacuno – 50% Lodos de EDAR (T-50EV-50LE)

En la **Tabla N° 4.4** se presentan los valores iniciales y finales para los diferentes parámetros analizados en el ensayo T-50EV-50LE.

Tabla N° 4.4: Valores iniciales y finales correspondientes al ensayo T-50EV-50LE

PARAMETRO	INICIO DEL TRATAMIENTO	FINAL DEL TRATAMIENTO
pH (upH)	5,09	7,55
Sólidos Totales (%)	9,42 ± 0,07	6,29 ± 0,05
Sólidos Volátiles (% ST)	81,83 ± 0,14	78,55 ± 7,84
Amonio (mg NH ₃ -N/kg)	113,85 ± 4,51	731,30 ± 1,82
Nitrógeno Total (% s/peso seco)	1,57 ± 0,16	18,79 ± 1,54
DQO Total (g/L)	193,25 ± 20,09	51,70 ± 12,13
DQO Soluble (g/L)	40,40 ± 1,8	15,74 ± 2,65
Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)	3250 ± 490	6160 ± 280
Carbono Orgánico Total (ppm)	10652,00 ± 1566,95	4430,50 ± 38,89
Relación C/N	30,23	2,42
Acidez Total (mg Acético/L)	834,3	210,5

En el **Gráfico N° 4.3** se representan gráficamente los resultados mostrados en la **Tabla N° 4.4**. El comportamiento de los sólidos (totales y volátiles) es muy similar al producido en la mezcla anterior, aunque la reducción de sólidos es significativamente menor, del orden del 4%. Por otro lado, tanto el valor del pH como el de alcalinidad aumentan al final del tratamiento (el valor de alcalinidad aumenta en un 89%). En lo que respecta al contenido en materia orgánica, se produce un consumo de la misma que se traduce en una disminución del valor de los tres parámetros indicados (73%DQO_T y 61% DQO_S vs 59%COD). Por último, indicar que el contenido de compuestos nitrogenados aumenta considerablemente al final del tratamiento.

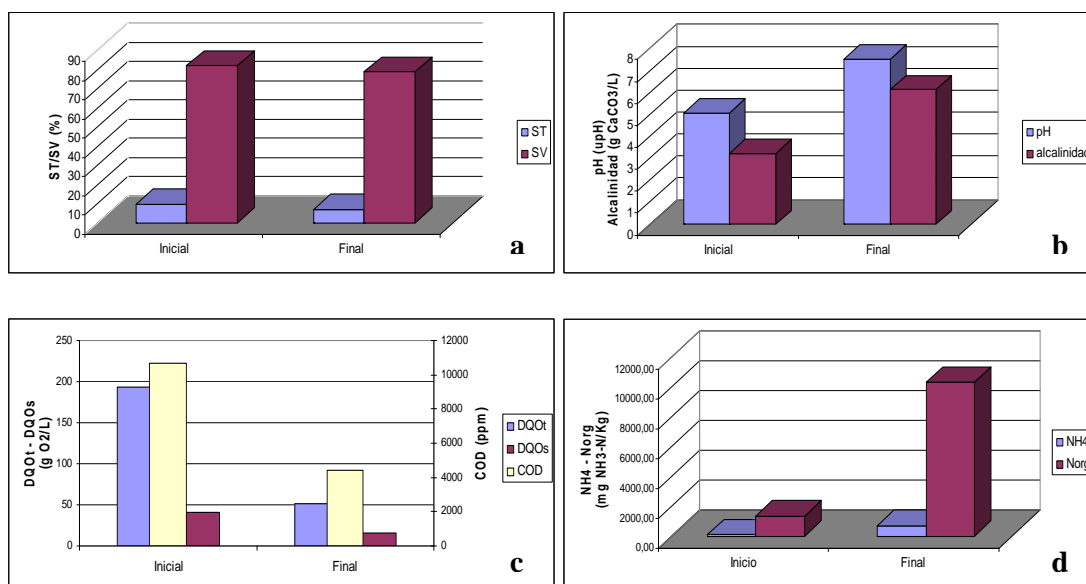


Gráfico N° 4.3: Valores iniciales y finales de ST y SV (a), pH y Alcalinidad (b), DQO_T, DQO_S y COD (c), y de NH₄⁺ y N_{org} (d) obtenidos en el ensayo T-50EV-50LE.

El **Gráfico N° 4.4** muestra los valores iniciales y finales de los AGV. En el mismo se observa que todos los ácidos disminuyen con respecto al valor inicial, excepto el isocaproico, aunque el incremento es insignificante.

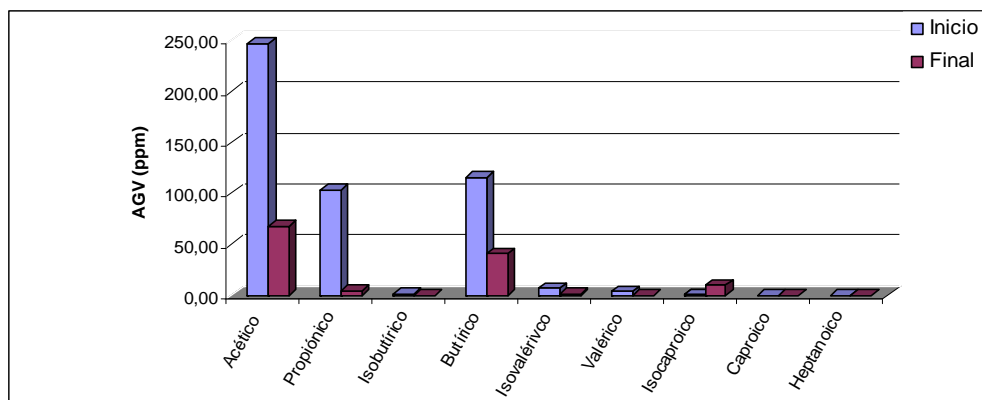


Gráfico N° 4.4: Valores iniciales y finales de los diferentes AGV obtenidos en el ensayo T-50EV-50LE.

4.2.1.3 Mezcla 3: 75% Estiércol vacuno – 25% Lodos de EDAR (T-75EV-25LE)

En la **Tabla N° 4.5** se presentan los valores iniciales y finales de los diferentes parámetros estudiados en el ensayo *T-75EV-25LE* de codigestión termofílica.

Tabla N° 4.5: Valores iniciales y finales correspondientes al ensayo T-75EV-25LE

PARAMETRO	INICIO DEL TRATAMIENTO	FINAL DEL TRATAMIENTO
pH (upH)	5,20	7,71
Sólidos Totales (%)	13,00 ± 0,09	8,91 ± 0,28
Sólidos Volátiles (% ST)	79,00 ± 0,06	73,16 ± 0,35
Amonio (mg NH ₃ -N/kg)	257,60 ± 4,75	675,92 ± 22,97
Nitrógeno Total (% s/peso seco)	1,74 ± 0,45	14,82 ± 2,37
DQO Total (g/L)	699,52 ± 20,85	63,38 ± 8,34
DQO Soluble (g/L)	44,46 ± 0,38	28,80 ± 1,14
Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)	2100 ± 1340	10100 ± 1270
Carbono Orgánico Total (ppm)	16060,00 ± 1442,50	4729,50 ± 2,12
Relación C/N	26,33	2,86
Acidez Total (mg Acético/L)	3475,4	154,5

A continuación se presentan los resultados gráficos (**Gráfico N° 4.5**) de los parámetros mostrados anteriormente en la **Tabla N° 4.5**. En general, el comportamiento de todos los parámetros mostrados en estos gráficos se asemeja al obtenido en el ensayo *T-25EV-75LE*, alcanzándose eficacias de eliminación similares para los sólidos y un aumento más acusado de la alcalinidad al final del tratamiento (380%). Con respecto a la carga orgánica en esta mezcla de residuos, se observó una importante disminución de la DQO_T , siendo la misma de más del 90%, pero menor para la DQO_S . Y por último, en cuanto al N_{org} , el aumento de su concentración es muy marcado, inclusive mayor que para los casos anteriores.

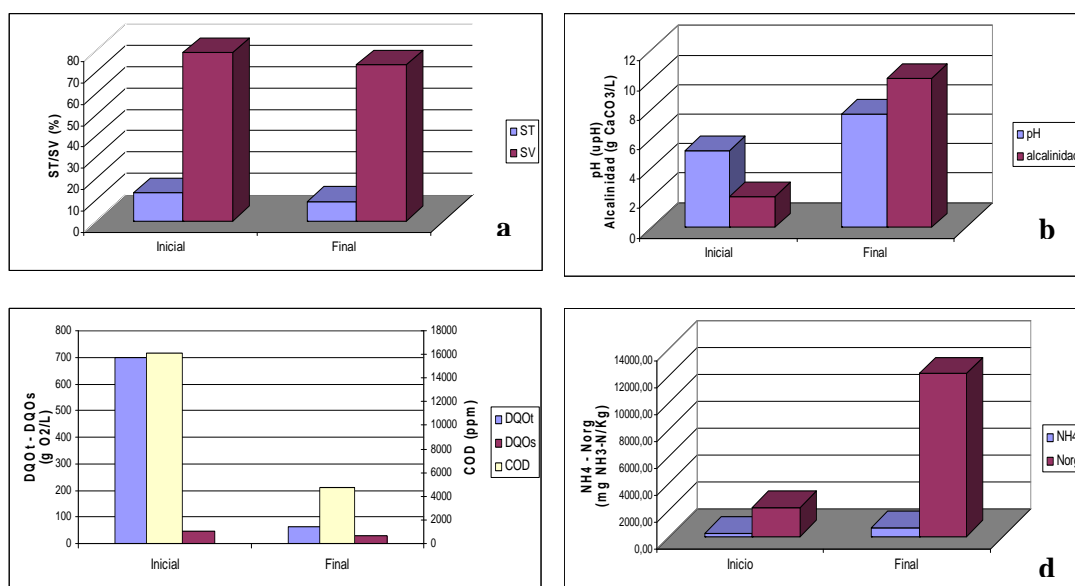


Gráfico N° 4.5: Valores iniciales y finales de ST y SV (a), pH y Alcalinidad (b), DQO_T , DQO_S y COD (c), y de NH_4^+ y N_{org} (d) obtenidos en el ensayo T-75EV-75LE.

El **Gráfico N° 4.6** muestra los valores iniciales y finales de los AGV. En el mismo se observa que todos los ácidos disminuyen drásticamente con respecto al valor inicial, haciendo que la acidez total disminuya en más del 95%.

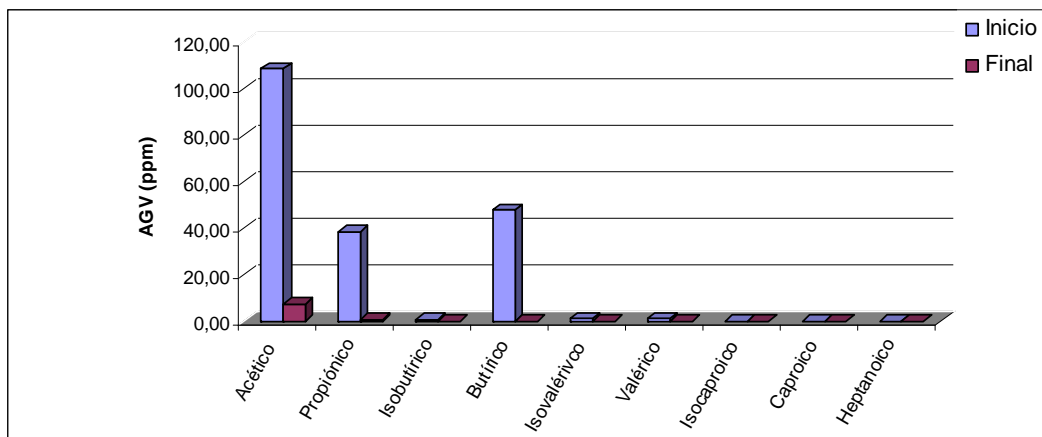


Gráfico N° 4.6: Valores iniciales y finales de los diferentes AGV obtenidos en el ensayo T-75EV-75LE.

4.2.1.4 Producción de metano alcanzada en los ensayos en termofílico

El **Gráfico N° 4.7** presenta el rendimiento en metano, para cada ensayo termofílico, *T-25EV-75LE*, *T-50EV-50LE* y *T-75EV-25LE*. Este parámetro, expresado en *mL de CH₄ por gramo de DQO₅ consumida*, permite establecer comparaciones en el comportamiento de los diferentes ensayos.

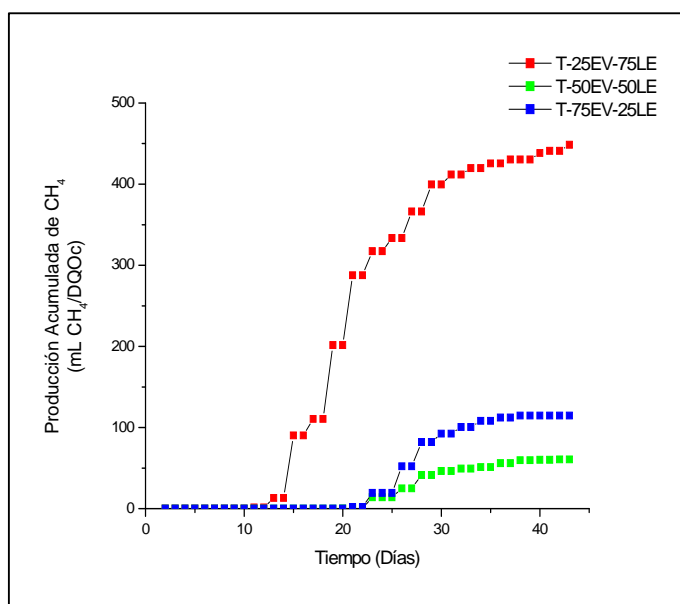


Gráfico N° 4.7: Producción específica de metano correspondiente a los tres ensayos de biodegradabilidad anaeróbica termofílica.

El **Gráfico N° 4.7** exhibe claramente que el ensayo *T-25EV-75LE* resultó ser el más eficiente en cuanto al volumen de metano producido por gramo de DQO consumida. La diferencia con respecto a los otros dos ensayos es muy marcada, aproximadamente 5 veces mayor. Los ensayos *T-50EV-50LE* y *T-75EV-25LE* presentan un comportamiento muy similar, con rendimientos de metano comprendidos entre 50 y 100 mLCH₄/gDQOc.

En el **Gráfico N° 4.8** se presenta la composición del biogás para las producciones diarias de cada uno de los ensayos. Según se observa, al inicio del proceso el porcentaje de CH₄ se sitúa alrededor del 35% para los tres tratamientos. Este valor aumenta alcanzando máximos de hasta más del 90% en algunos casos. La línea discontinua roja de cada gráfico indica el porcentaje medio de metano que compone el biogás

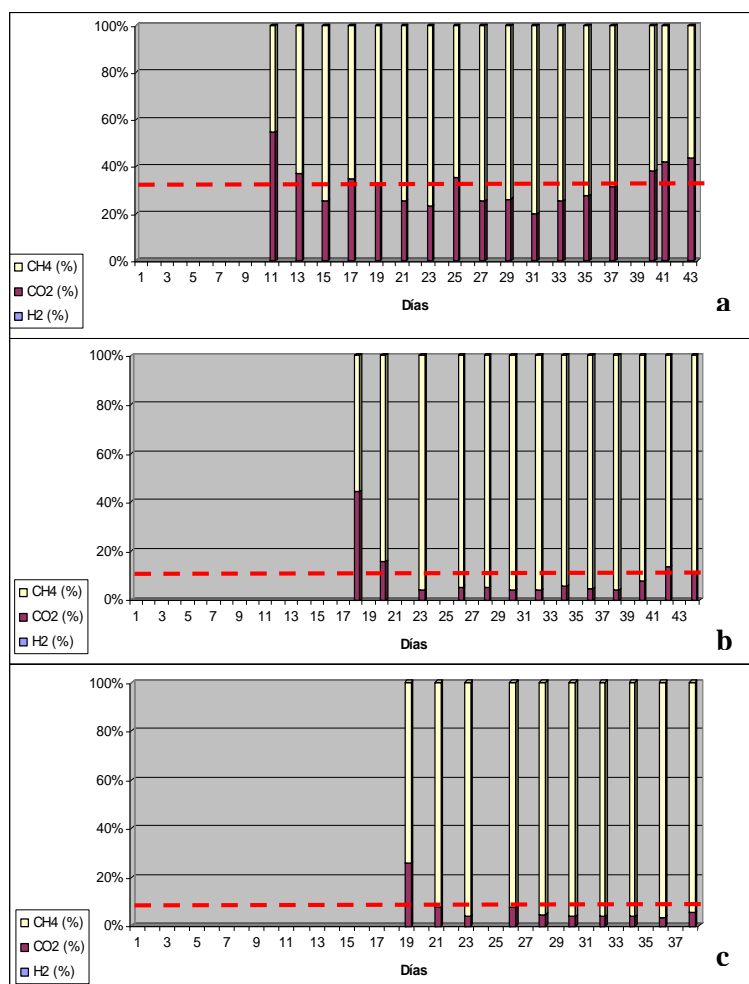


Gráfico N° 4.8: Composición del biogás producido diariamente para los ensayos *T-25EV-75LE* (a), *T-50EV-50LE* (b) y *T-75EV-25LE* (c).

durante todo el ensayo para cada uno de los tratamientos. Tomando este valor y comparando los ensayos entre sí, es evidente la relación que existe entre este valor y la composición de la mezcla. Así se confirma que a medida que aumenta la cantidad de estiércol en la mezcla a codigerir aumenta también el porcentaje de metano presente en

el biogás. Según Misi and Forster (2001), estos altos porcentajes de metano son atribuibles a la disolución del CO₂ debido a las altas alcalinidades en los digestores. Justamente, si se observan los valores finales de alcalinidad en cada uno de los tres tratamientos se observa que la misma aumenta conforme aumenta la cantidad de estiércol constituyente de la mezcla. Por lo tanto, un medio más alcalino implica un mayor porcentaje de metano en el biogás generado.

4.2.1.5 Parámetros evaluados que definieron la elección de la mezcla óptima

Para la selección de la mezcla óptima de codigestión se tomaron como parámetros indicativos, no solo el rendimiento en metano, sino también el porcentaje de reducción de aquellos parámetros, que, directa o indirectamente, demuestran que existe una reducción de la materia orgánica, principal constituyente de los residuos evaluados. Los parámetros físico-químicos utilizados fueron: SV, DQO_s y COD. En la **Tabla N° 4.6** se muestran los porcentajes de reducción alcanzados en cada ensayo.

Tabla N° 4.6: Porcentajes de reducción en SV, DQO_s y COD para los 3 ensayos termofílicos.

Ensayo	Reducción (%)		
	SV	DQO _s	COD
<i>T-25EV-75LE</i>	37,4	62,0	75,7
<i>T-50EV-50LE</i>	35,8	61,0	59,0
<i>T-75EV-25LE</i>	43,9	35,0	71,0

Como puede verse en la **Tabla N° 4.6**, la mayor reducción de SV ocurre en el ensayo *T-75EV-25LE*, mientras que el *T-25EV-75LE* es el que logra disminuir un porcentaje mayor tanto de DQO_s como de COD.

Por otro lado, se analizaron varios factores que se encuentran estrechamente relacionados con la producción de metano. Dichos factores se enumeran a continuación:

1 – Producción total de metano

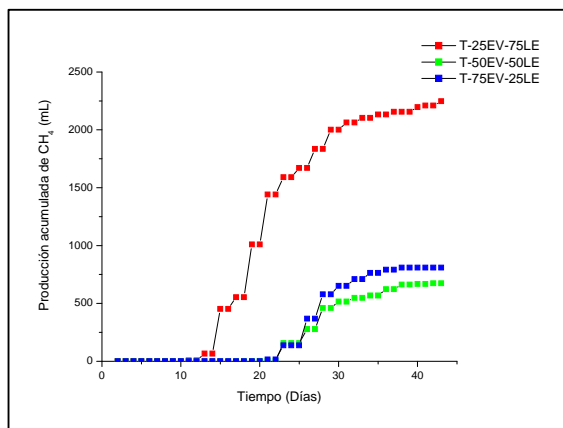


Gráfico N° 4.9: Producción de CH_4 de los tres ensayos en termofílico.

Observando el volumen total de metano (**Gráfico N° 4.9**), independientemente de la materia orgánica consumida, se destaca fuertemente que el tratamiento *T-25EV-75LE* fue el que mayor volumen de metano generó durante el transcurso del ensayo.

2 – *Tasa de producción de metano*: La tasa de producción viene dada por el volumen de metano producido por unidad temporal. Observando el **Gráfico N° 4.9** esta tasa puede estimarse a partir del cálculo de la pendiente de cada una de las tres curvas. Matemáticamente se comprueba que la mezcla que provoca una mayor velocidad de generación de metano es la *T-25EV-75LE*.

3 – *Producción Específica de metano*: Se define como el volumen de metano generado por cantidad de SV eliminados ($\text{mL CH}_4/\text{g SV eliminados}$). En el **Gráfico N° 4.10** se representan los valores calculados para cada uno de los tres ensayos. En el mismo puede verse fácilmente que el tratamiento *T-25EV-75LE* posee una producción específica de metano mucho mayor que los otros dos. Por otro lado se observa una relación inversamente proporcional entre cantidad de estiércol de la mezcla a codigerir y la producción específica, es decir, que a mayor cantidad de estiércol, menor es la producción específica alcanzada.

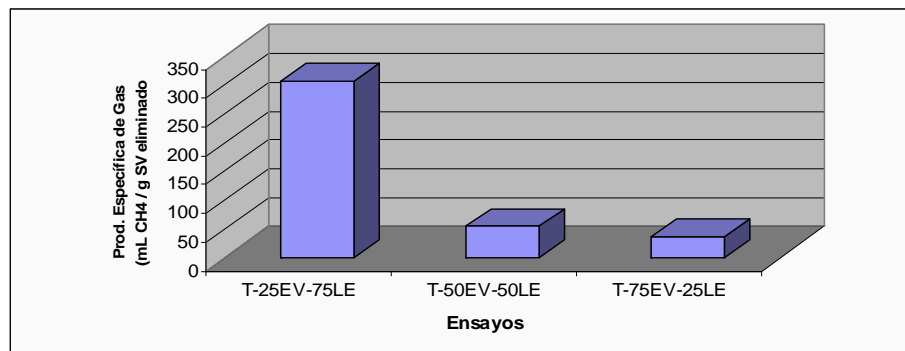


Gráfico N° 4.10: Producción específica de CH_4 de los tres ensayos termofílicos.

4.2.2 Ensayos de biodegradabilidad anaerobia mesofílica

Como se mencionó en el epígrafe 4.2.1 de este capítulo, las mezclas iniciales a codigerir son análogas a las utilizadas para los ensayos de biodegradabilidad en rango mesofílico.

4.2.2.1 Mezcla 1: 25% Estiércol vacuno – 75% Lodos de EDAR (M-25EV-75LE)

En la **Tabla N° 4.7** se presentan los valores iniciales y finales de los diferentes parámetros medidos, en el ensayo M-25EV-75LE.

Tabla N° 4.7: Valores iniciales y finales correspondientes a la mezcla M-25EV-75LE.

PARAMETRO	INICIO DEL TRATAMIENTO	FINAL DEL TRATAMIENTO
pH (upH)	5,52	7,30
Sólidos Totales (%)	5,22 ± 0,08	3,93 ± 0,07
Sólidos Volátiles (% ST)	76,90 ± 0,02	71,43 ± 0,51
Amonio (mg NH ₃ -N/kg)	109,12 ± 7,17	649,24 ± 13,58
Nitrógeno Total (% s/peso seco)	2,94 ± 0,09	26,19 ± 9,38
DQO Total (g O ₂ /L)	78,13 ± 4,17	55,07 ± 4,55
DQO Soluble (g O ₂ /L)	18,01 ± 0,72	10,96 ± 0,23
Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)	1940 ± 50,00	5640 ± 10,00
Carbono Orgánico Total (ppm)	4547,50 ± 139,30	3730,50 ± 16,26
Relación C/N	15,17	1,58
Acidez Total (mg Acético/L)	1384,3	1310,0

A continuación se representan gráficamente las evoluciones de los parámetros expuestos en la **Tabla N° 4.7**. En el **Gráfico N° 4.11-a** puede apreciarse la reducción de sólidos (totales y volátiles) que se alcanza al final del ensayo. En cuanto a los valores de

pH y alcalinidad, se observa que ambos parámetros sufren un aumento en sus valores tras el tratamiento (**Gráfico N° 4.11-b**). Con respecto a los parámetros relacionados con el contenido de materia orgánica, los porcentajes de reducción son de 29,5; 39 y 18% para DQO_T, DQO_S y COD respectivamente (**Gráfico N° 4.11-c**). En relación al Nitrógeno (**Gráfico N° 4.11-d**) se producen aumentos significativos tanto para el NH₄ como para el N_{org}.

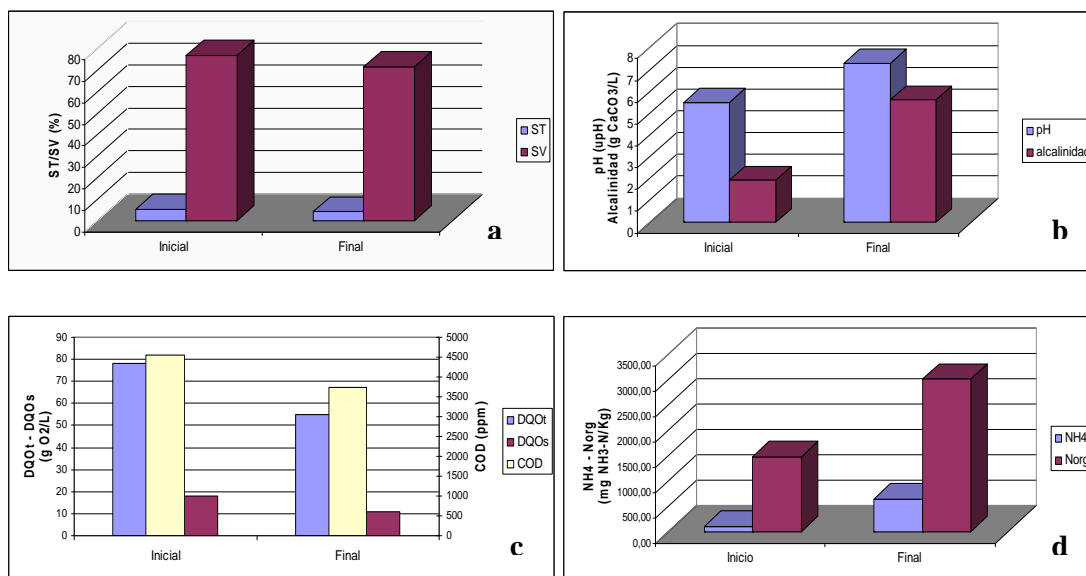


Gráfico N° 4.11: Valores iniciales y finales de ST y SV (a), pH y Alcalinidad (b), DQO_T, DQO_S y COD (c), y de NH₄ y N_{org} (d) obtenidos en el ensayo M-25EV-75LE.

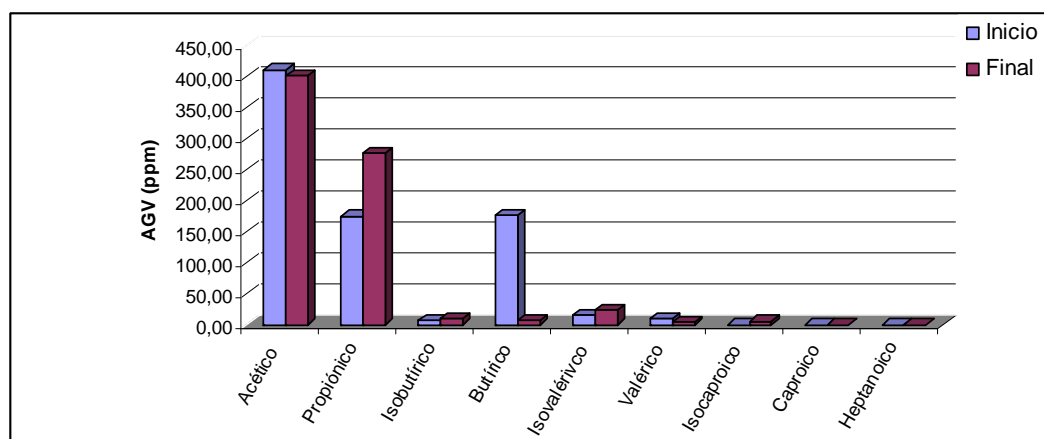


Gráfico N° 4.12: Valores iniciales y finales de los diferentes AGV obtenidos en el ensayo M-25EV-75LE.

Por último, en el **Gráfico N° 4.12** puede observarse que, aunque el valor de acidez total prácticamente no varía al final del ensayo (**Tabla N° 4.7**), sí se detecta una acusada acumulación de ácido propiónico al final del mismo.

4.2.2.2 Mezcla 2: 50% Estiércol vacuno – 50% Lodos de EDAR (M-50EV-50LE)

En la **Tabla N° 4.8** se presentan los valores iniciales y finales para los diferentes parámetros analizados en el ensayo *M-50EV-50LE*.

Tabla N° 4.8: Valores iniciales y finales correspondientes al ensayo M-50EV-50LE

PARAMETRO	INICIO DEL TRATAMIENTO	FINAL DEL TRATAMIENTO
pH (upH)	5,09	7,43
Sólidos Totales (%)	9,42 ± 0,07	6,92 ± 0,11
Sólidos Volátiles (% ST)	81,83 ± 0,14	72,60 ± 0,32
Amonio (mg NH ₃ -N/kg)	113,85 ± 4,51	672,48 ± 18,25
Nitrógeno Total (% s/peso seco)	1,57 ± 0,16	14,55 ± 5,74
DQO Total (g O ₂ /L)	193,25 ± 20,09	52,77 ± 1,52
DQO Soluble (g O ₂ /L)	40,40 ± 1,8	17,75 ± 0,0
Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)	3250 ± 490	10050 ± 40
Carbono Orgánico Total (ppm)	10652,00 ± 1566,95	5426,00 ± 162,63
Relación C/N	30,23	2,89
Acidez Total (mg Acético/L)	834,3	3246,3

De forma análoga se recogen gráficamente (**Gráfico N° 4.13**) los resultados mostrados en la **Tabla N° 4.8**, correspondientes al ensayo *M-50EV-50LE*.

Los contenidos en ST y SV disminuyen ligeramente, con porcentajes de solo el 26,5 y 11% (**Gráfico N° 4.13-a**). Por otro lado, al igual que en el ensayo anterior, los

valores de pH y alcalinidad aumentan tras el tratamiento (209%) (**Gráfico N° 4.13-b**). En el **Gráfico N° 4.13-c** se observa una notable reducción de materia orgánica en el transcurso del ensayo según los tres parámetros característicos: 73% para la DQO_T, 56% para la DQO_S y 49% para el COD. Asimismo, según el **Gráfico N° 4.13-d** se observa un importante aumento de los compuestos nitrogenados, principalmente del N_{org}.

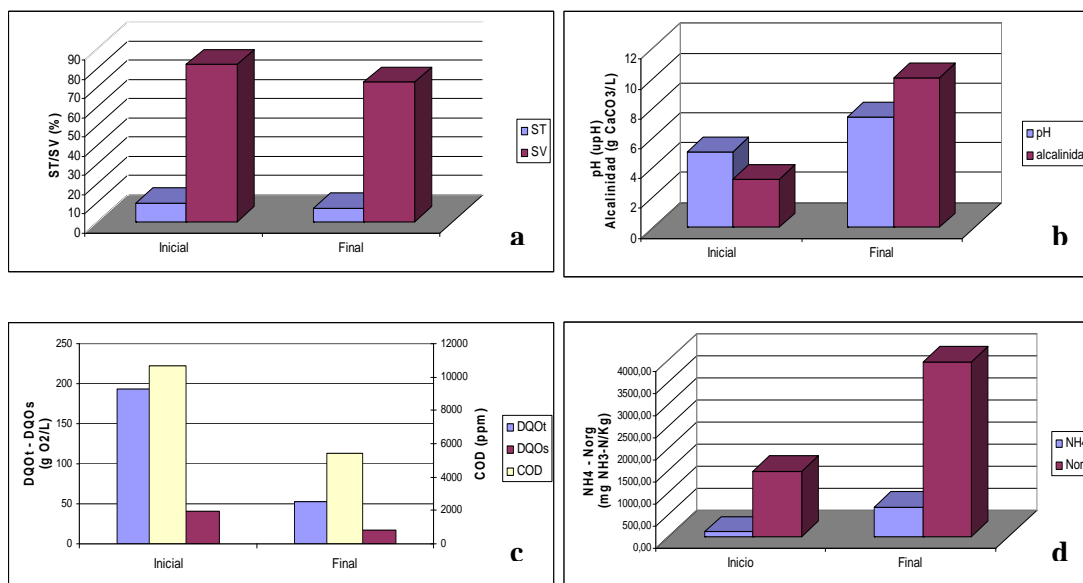


Gráfico N° 4.13: Valores iniciales y finales de ST y SV (a), pH y Alcalinidad (b), DQO_T, DQO_S y COD (c), y de NH₄⁺ y N_{org} (d) obtenidos en el ensayo M-50EV-50LE.

En el **Gráfico N° 4.14** se observa un importante aumento de la mayoría de los AGV a excepción del butírico, que disminuye su valor en más del 50%.

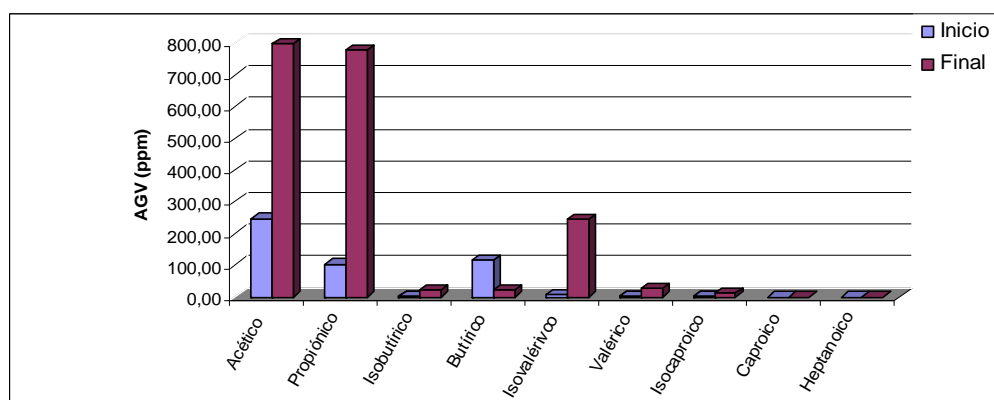


Gráfico N° 4.14: Valores iniciales y finales de los diferentes AGV obtenidos en el ensayo M-50EV-50LE.

4.2.2.3 Mezcla 3: 75% Estiércol vacuno – 25% Lodos de EDAR (M-75EV-25LE)

En la **Tabla N° 4.9** se presentan los valores iniciales y finales de los diferentes parámetros estudiados en el ensayo M-75EV-25LE de codigestión mesofílica.

Tabla N° 4.9: Valores iniciales y finales correspondientes al ensayo M-75EV-25LE

PARAMETRO	INICIO DEL TRATAMIENTO	FINAL DEL TRATAMIENTO
pH (upH)	5,20	7,50
Sólidos Totales (%)	13,00 ± 0,09	9,86 ± 0,21
Sólidos Volátiles (% ST)	79,00 ± 0,06	72,60 ± 0,32
Amonio (mg NH ₃ -N/kg)	257,60 ± 4,75	785,68 ± 50,69
Nitrógeno Total (% s/peso seco)	1,74 ± 0,45	2,99 ± 0,74
DQO Total (g O ₂ /L)	699,52 ± 20,85	42,34 ± 3,60
DQO Soluble (g O ₂ /L)	44,46 ± 0,38	25,58 ± 0,0
Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)	2100 ± 1340	19300 ± 7210
Carbono Orgánico Total (ppm)	16060,00 ± 1442,50	9855,50 ± 92,63
Relación C/N	26,33	14,08
Acidez Total (mg Acético/L)	3475,4	2504,1

A continuación se representan gráficamente (**Gráficos N° 4.15**) los datos mostrados anteriormente en la **Tabla N° 4.9**.

En cuanto al contenido en sólidos, el comportamiento observado en el **Gráfico N° 4.15-a** es análogo al acaecido con las otras dos mezclas, siendo el porcentaje de remoción en este caso de 30 y 12% para los ST y SV, respectivamente. El **Gráfico N° 4.15-b** permite apreciar cómo en este ensayo, la alcalinidad aumenta considerablemente (819%). En el **Gráfico N° 4.15-c** se observa que si bien la cantidad de materia orgánica en los residuos disminuye tras el tratamiento, la variación producida

no es tan marcada como en el ensayo anterior: DQO_T : 39,5%; DQO_S : 42,5% y COD: 38,5%. Por último, con respecto al contenido de nitrógeno, el **Gráfico N° 4.15-d** muestra que, si bien aumenta la cantidad de NH_4 presente, en este caso el contenido de N_{org} permanece prácticamente estable entre el inicio y el final del tratamiento.

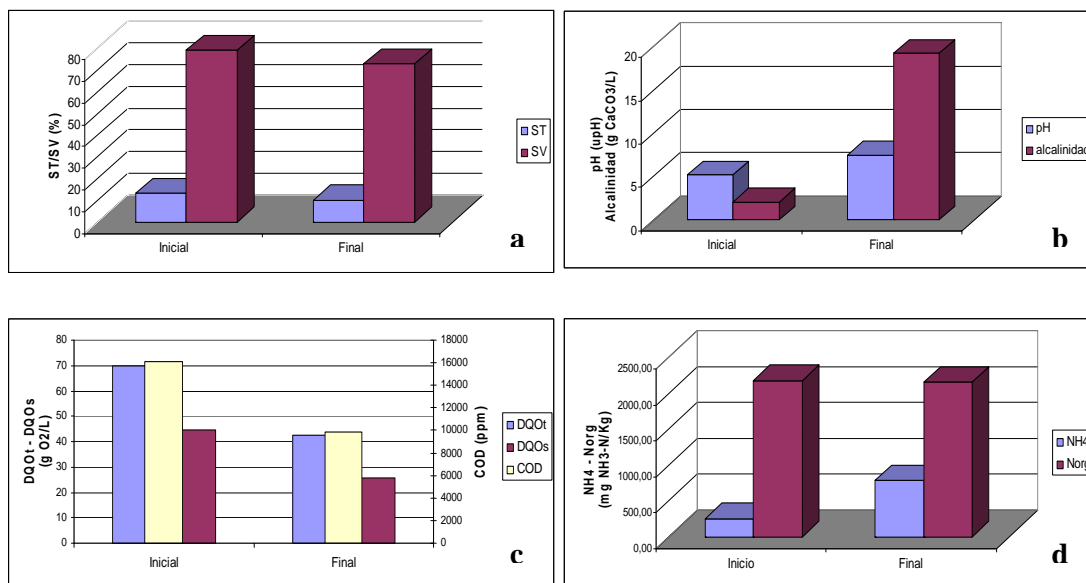


Gráfico N° 4.15: Valores iniciales y finales de ST y SV (a), pH y Alcalinidad (b), DQO_T , DQO_S y COD (c), y de NH_4 y N_{org} (d) obtenidos en el ensayo M-75EV-25LE.

En los ensayos *M25EV-75LE* y *M50EV-50LE* se produjo un notable aumento en las concentraciones de N_{org} frente al tercer ensayo. Esto se justifica, según se mostró en las **Tablas N° 4.1** y **4.2**, porque los lodos mixtos poseen alrededor de 4 veces más concentración de NTK que el estiércol. Por lo tanto es lógico esperar que el aumento de este compuesto sea menor a medida que el porcentaje de lodo disminuye en las mezclas.

El **Gráfico N° 4.16** pone de manifiesto que el ácido acético es prácticamente consumido al final del tratamiento, en el que se produce una acumulación de ácidos más simples, particularmente propiónico e isovalérico.

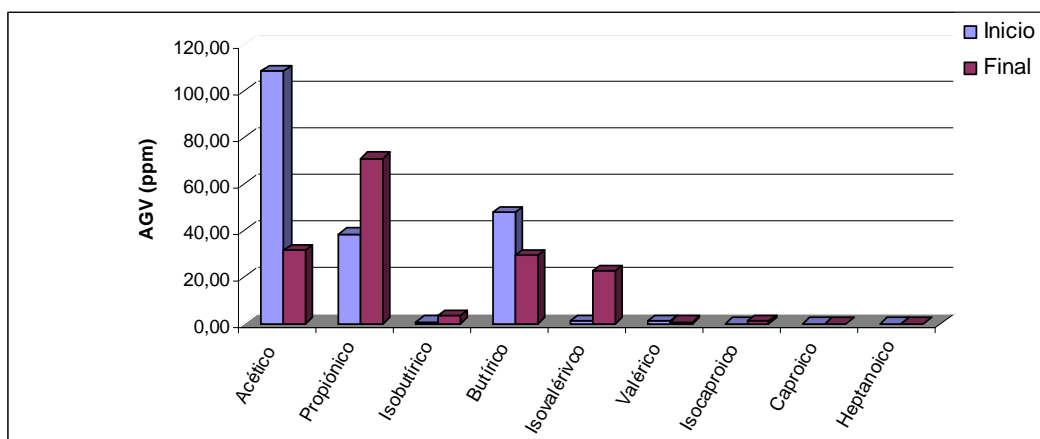


Gráfico N° 4.16: Valores iniciales y finales de los diferentes AGV obtenidos en el ensayo M-75EV-25LE.

4.2.2.4 Producción de metano alcanzada en los ensayos en mesofílico

El **Gráfico N° 4.17** presenta el rendimiento en metano, expresado en mL de CH_4 por gramo de DQO_5 consumida, para cada uno de los ensayos M-25EV-75LE, M-50EV-50LE y M-75EV-25LE.

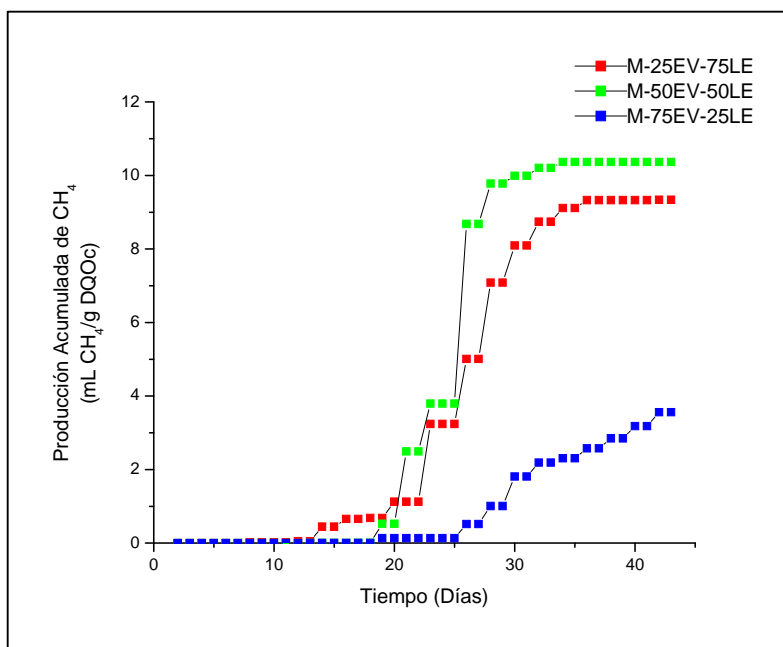


Gráfico N° 4.17: Producción acumulada de metano de los tres ensayos de biodegradabilidad anaeróbica mesofílica.

El rendimiento en metano de los ensayos mesofílicos ha resultado análogo para las mezclas *M-25EV-75LE* y *M-50EV-75LE*, no así para el *M-75EV-25LE* (**Gráfico N° 4.17**). No obstante, cabe señalar problemas operativos acaecidos durante el desarrollo de este ensayo asociado a un esponjamiento de la mezcla. El hecho de que el residuo se esponje implica que su volumen aumenta considerablemente provocando, en varias ocasiones, la abertura de los reactores y la pérdida, no solo de biogás, sino también de parte del residuo (**Imagen N° 4.1**).



Imagen N° 4.1: Problemas de esponjamiento producidos en el ensayo *M-75EV-25LE*.

En cuanto al *tiempo de arranque* se observó un ligero adelanto (del orden de una semana), del ensayo *M-25EV-75LE* con respecto a los otros dos. En el **Gráfico N° 4.17** se aprecia la dependencia que se establece entre el tiempo de arranque y la cantidad de estiércol en la mezcla a codigerir, de forma que a mayor porcentaje de estiércol en la mezcla le corresponde un mayor tiempo de arranque. Por lo tanto, es razonable suponer que los mayores tiempos de arranque son debido a alguna característica particular del estiércol vacuno.

En el **Gráfico N° 4.18** se presenta la composición del biogás correspondiente a las producciones diarias alcanzadas en cada uno de los ensayos. En general, dichas producciones presentan un comportamiento análogo al de los ensayos en termofílico: al principio, el porcentaje de metano es pequeño (entre 15 y 30%), aumentando conforme avanzan los días. Sin embargo, al final del ensayo nuevamente este porcentaje de metano disminuye, indicando condiciones de baja actividad metanogénica.

Asimismo, se observa claramente la

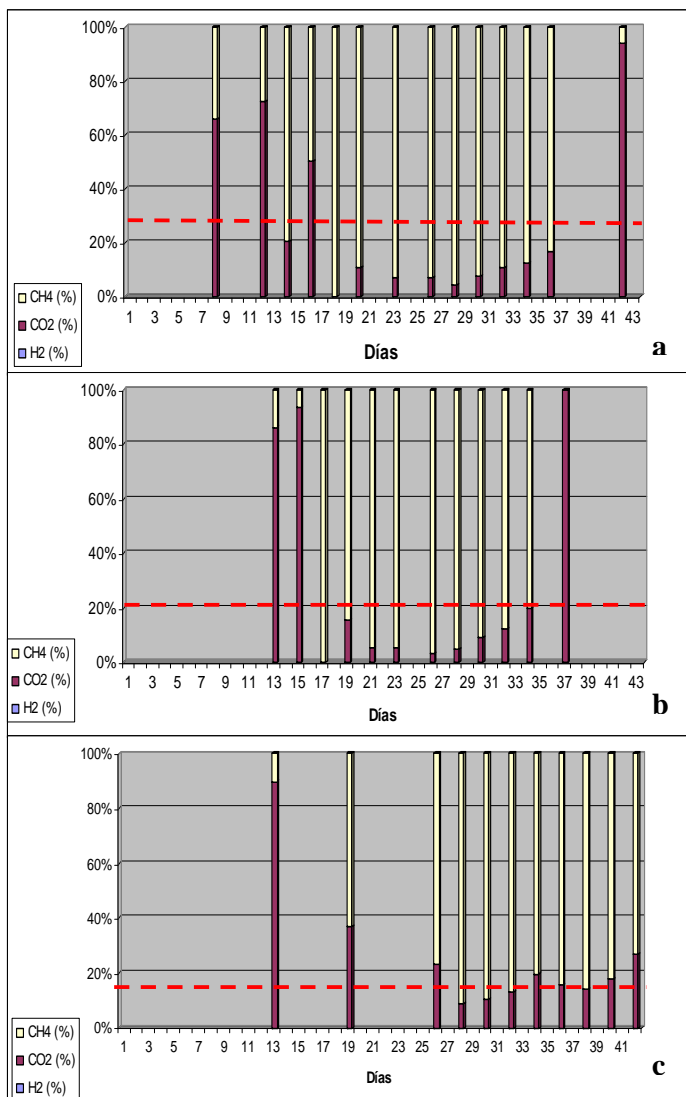


Gráfico N° 4.18: Composición del biogás producido diariamente para los ensayos T-25EV-75LE (a), T-50EV-50LE (b) y T-75EV-25LE (c).

dependencia entre el valor medio del % de metano producido con el valor final de alcalinidad según la cantidad de estiércol presente en cada mezcla ensayada: a mayor cantidad de estiércol mayor es el porcentaje de metano en el biogás debido a que también el valor de alcalinidad aumenta en este sentido.

4.2.2.5 Parámetros evaluados que definieron la elección de la mezcla óptima

Al igual que para la etapa anterior, a fin de seleccionar la mezcla más adecuada para el proceso de codigestión anaerobia mesofílica, se evaluaron diferentes parámetros físico-químicos (SV, DQO_s y COD) además del rendimiento en metano de cada mezcla, expresado en 3 formas diferentes: Producción total, tasa de producción y producción específica.

En la **Tabla N° 4.10** se presentan los valores de eficacia alcanzados en cada uno de los ensayos para los parámetros mencionados anteriormente.

Tabla N° 4.10: Porcentajes de reducción en SV, DQO_s y COD para los 3 ensayos mesofílicos.

Ensayo	Reducción (%)		
	SV	DQO _s	COD
<i>M-25EV-75LE</i>	35,6	39,2	18,0
<i>M-50EV-50LE</i>	34,8	56,1	49,1
<i>M-75EV-25LE</i>	38,3	42,5	38,6

Por otro lado, en cuanto al rendimiento en metano, los resultados obtenidos fueron:

1 – Producción total de metano

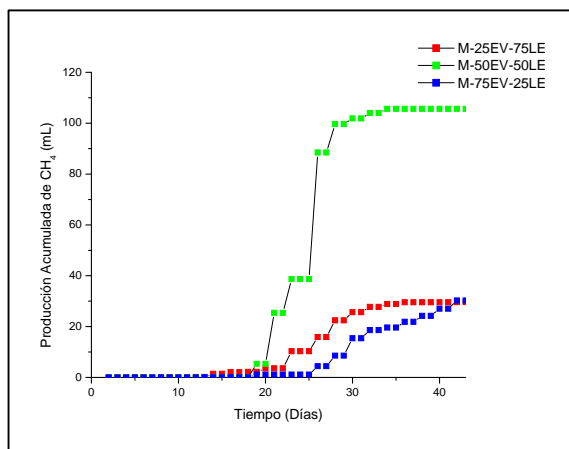


Gráfico N° 4.19: Producción de CH₄ de los tres ensayos en mesofílico.

Observando el volumen total de metano (**Gráfico N° 4.19**), independientemente de la materia orgánica consumida, se detecta que el ensayo *M-50EV-50LE* es el que mayor volumen de metano genera durante el transcurso del ensayo.

2 – *Tasa de producción de metano*: Observando el **Gráfico N° 4.19** se deduce que el ensayo en que se produce una mayor velocidad de generación de metano es el *T-50EV-50LE*.

3 – *Producción Específica de metano*: En el **Gráfico N° 4.20** se representan los valores de producción específica de metano para cada uno de los tres ensayos. En el mismo puede visualizarse que el tratamiento *M-50EV-50LE* presenta una producción específica de metano superior a los otros dos ensayos.

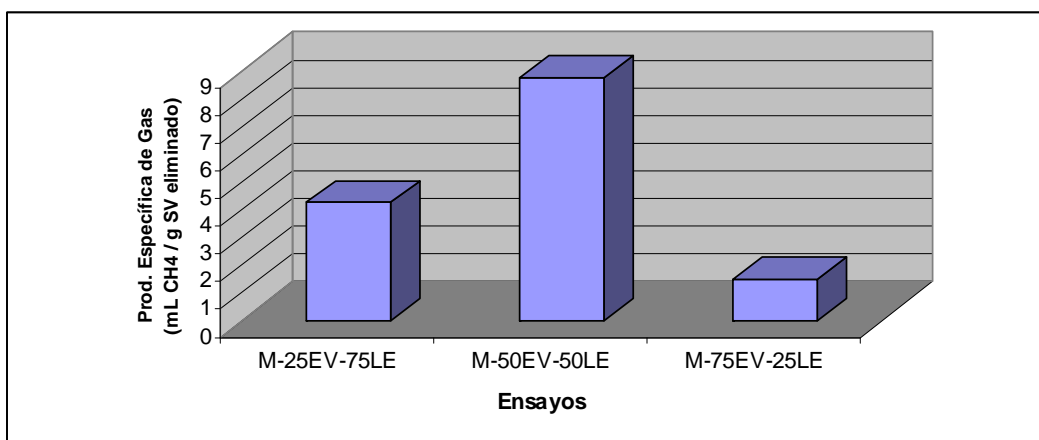


Gráfico N° 4.20: Producción específica de CH₄ de los tres ensayos mesofílicos.

En base a los resultados experimentales obtenidos se puede afirmar que el proceso de codigestión anaerobia de mezclas estiércol de vaca-lodos de EDAR es más eficiente en condiciones termofílicas frente a mesofílicas, alcanzándose importantes mejoras en cuanto a eficacias depurativas y rendimientos de generación de metano (**Tabla N° 4.11**). Resaltar, pues, que el rendimiento del proceso termofílico es varios órdenes de magnitud mayor que el mesofílico.

Tabla N° 4.11: Comparación entre los tratamientos mesofílico y termofílico sin agitación para todas las mezclas ensayadas.

Parámetro	MESOFILICO			TERMOFILICO		
	M-25EV-75LE	M-50EV-50LE	M-75EV-25LE	T-25EV-75LE	T-50EV-50LE	T-75EV-25LE
% de SV eliminado	35,6	34,8	38,3	37,4	35,8	43,9
V. total CH ₄ producido (mL)	29,6	105,6	30,3	2246,92	673,2	808,8
Prod. Esp. CH ₄ (mL CH ₄ /gSVred.)	4,25	8,75	1,51	306,27	54,1	35,2
Tiempo de arranque (días)	12	18	18	12	21	21

En cuanto a la mezcla más adecuada para el proceso de codigestión anaerobia, la mezcla 25%EV-75%LE fue la seleccionada por diversos motivos. Así, en condiciones termofílicas, es indudable que todos los parámetros asociados al consumo de materia orgánica y generación de biogas son favorables a esta mezcla (**Tabla N° 4.12**). En condiciones de temperatura mesofílica, los resultados no son tan concluyentes como en el caso anterior, si bien el proceso degradativo de la mezcla 25%EV-75%LE se adelanta una semana frente a las otras dos mezclas.

Tabla N° 4.12: Comparación entre los tratamientos mesofílico y termofílico sin agitación para la mezcla 25EV-75LE.

Parámetro	MESOFILICO	TERMOFILICO
% de SV eliminado	35,6	37,4
Volumen total de CH ₄ producido (mL)	29,6	2246,92
Prod. específica de CH ₄ (mL CH ₄ /g SV reducido)	4,25	306,27
Tiempo de arranque (días)	12	12

Por todo ello, de cara a obtener información comparativa del proceso de digestión anaerobia en condiciones de agitación, pareció justificada la selección de la citada mezcla 25%EV-75%LE.

4.3 Biodegradabilidad anaerobia termofílica y mesofílica de mezclas estiércol – lodos de EDAR en ensayos agitados.

En este estudio se analiza la biodegradabilidad anaerobia termofílica y mesofílica de mezclas de estiércol de vaca y lodos de EDAR en proporción 25%-75% respectivamente. La diferencia con respecto al ensayo anterior radica en un aumento de volumen de los reactores (de 3,7 a 6 veces mayores para los tratamientos mesofílicos y termofílicos respectivamente), así como la incorporación de agitación mecánica. Además, se realizó un seguimiento temporal periódico del proceso degradativo. Los ensayos se realizaron por duplicado.

4.3.1 Biodegradabilidad anaerobia termofílica en ensayos agitados

Según se ha comentado, la mezcla ensayada fue la que contiene 25% de estiércol vacuno y 75% de lodos de EDAR. El porcentaje de inoculación fue del 10% en todos los casos.

A continuación, en la **Tabla N° 4.13** se exponen los valores iniciales y finales de los parámetros analizados en el ensayo (por duplicado), junto con los del ensayo blanco de control.

Tabla N° 4.13: Valores iniciales y finales correspondientes al ensayo termofílico con agitación, del blanco y de las dos réplicas.

PARAMETRO	BLANCO		INICIO DEL TRATAMIENTO	FINAL DEL TRATAMIENTO	
	Inicio	Final		Reactor 1	Reactor 2
pH (upH)	7,42	7,89	6,29	7,50	7,71
Sólidos Totales (%)	3,02 ± 0,03	2,58 ± 0,01	4,66 ± 0,18	3,08 ± 0,05	2,56 ± 0,04
Sólidos Volátiles (% s/peso seco)	67,49 ± 7,24	57,49 ± 0,18	78,90 ± 0,36	64,23 ± 0,04	60,85 ± 0,37
Sólidos Suspendidos Totales (mg/L)	732,00 ± 152,74	800,00 ± 14,14	2022,00 ± 166,88	2125,00 ± 148,49	2190,00 ± 42,43
Sólidos Suspendidos Volátiles (mg/L)	nd	825,00 ± 21,21	nd	1730,00 ± 127,28	1765,00 ± 21,21
Amonio (mg NH₃-N/kg)	775,68 ± 17,74	857,19 ± 5,18	103,24 ± 10,45	550,73 ± 33,86	535,86 ± 50,53
Nitrógeno Total (% s/peso seco)	12,94 ± 0,20	5,42 ± 0,78	4,71 ± 0,09	3,60 ± 0,50	3,95 ± 0,15
DQO Total (g/L)	33,89 ± 5,31	24,94 ± 2,78	47,43 ± 0,19	25,33 ± 0,74	22,58 ± 2,41
DQO Soluble (g/L)	7,05 ± 0,68	6,19 ± 0,19	10,96 ± 1,59	7,53 ± 0,82	6,48 ± 0,37
Alcalinidad (mg CaCO₃/L)	3080 ± 20	3380 ± 820	1470 ± 40	5020 ± 120	5030 ± 110
Carbono Orgánico Total (ppm)	1709,00 ± 5,66	1680,00 ± 6,31	2594,00 ± 1342,09	2262,00 ± 11,31	1979,50 ± 31,82
Relación C/N	3,03	6,15	9,72	10,35	8,93
Acidez Total (mg Acético/L)	108,2	125,7	123,9	232,7	115,0
Recuento Metanogénicas (n° bact./mL)	1,78 x 10 ⁹	1,86 x 10 ⁹	6,22 x 10 ⁸	2,74 x 10 ⁹	1,11 x 10 ⁹

A continuación (**Gráficos N° 4.21**) se presentan gráficamente los valores iniciales y finales de aquellos parámetros para los cuales no se hizo un seguimiento periódico temporal.

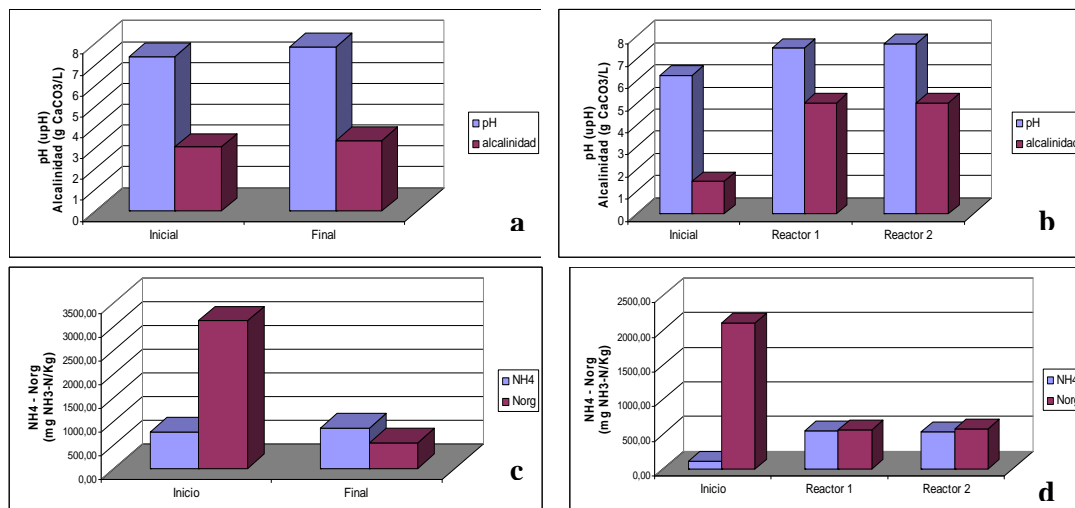


Gráfico N° 4.21: Valores iniciales y finales de pH y Alcalinidad obtenidos en el blanco termofílico (a), y en las mezclas por duplicado (b) y de NH₄ y N_{org} para el blanco (c) y para las mezclas (d), pertenecientes al ensayo termofílico con agitación.

El **Gráfico N° 4.21** pone de manifiesto que, evidentemente, el aumento de la alcalinidad es consecuencia de alguna particularidad del estiércol, ya que en (a) este parámetro no presenta variaciones importantes entre el inicio y el final del ensayo, mientras que para las mezclas codigeridas (b) se produce una subida importante de la alcalinidad, registrándose aumentos superiores a 240%.

En cuanto al contenido de amonio se observa en (c) y en (d) que tanto en el blanco como en la mezcla aumenta la concentración de dicho componente, efecto más acusado en el blanco. Sin embargo en cuanto al contenido en N_{org} ocurre lo contrario, es decir, se reducen las concentraciones finales de este compuesto. Por lo tanto, se induce que en estos reactores se está llevando a cabo la amonificación, proceso que no se detectó en los ensayos sin agitación, en donde el contenido de N_{org} aumentó tras el tratamiento en todos los ensayos.

En el **Gráfico N° 4.22** se presentan los resultados obtenidos para el recuento de bacterias metanogénicas tanto en el blanco como en las mezclas. Dado que los valores obtenidos para las réplicas de las muestras resultaron similares, aquí se presenta el valor medio de dicho parámetro. Puede verse claramente que al inicio del ensayo el número de microorganismos metanógenos es mayor en el blanco, lo cual es lógico ya que está compuesto únicamente por inóculo termofílico. Al final del ensayo, si bien el valor

aumentó tanto en el blanco como en la mezcla, el crecimiento de microorganismos fue mucho mayor en estas últimas, asegurando de esta forma que la actividad metanogénica en los reactores se llevó a cabo.

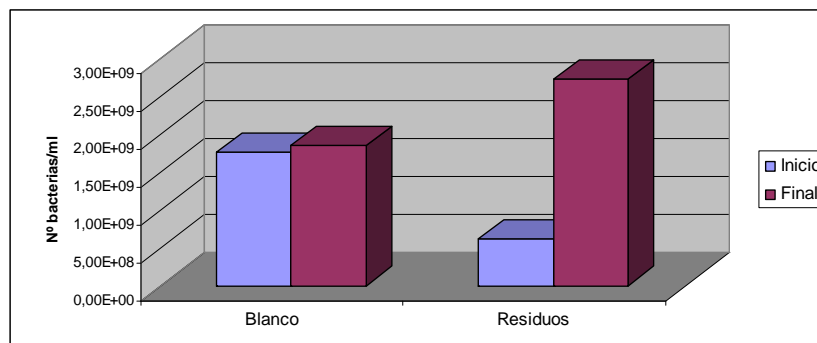


Gráfico N° 4.22: Valores obtenidos para el recuento de microorganismos metanogénicos antes y después del tratamiento.

El **Gráfico N° 4.23** da noción del grado de depuración que posee este tipo de tratamiento, al menos en lo que respecta a la eliminación de coliformes fecales. En este gráfico puede observarse cómo el tratamiento anaerobio termofílico permite eliminar drásticamente a los coliformes fecales, obteniéndose para los residuos tratados, el valor mínimo detectable por la técnica aplicada.

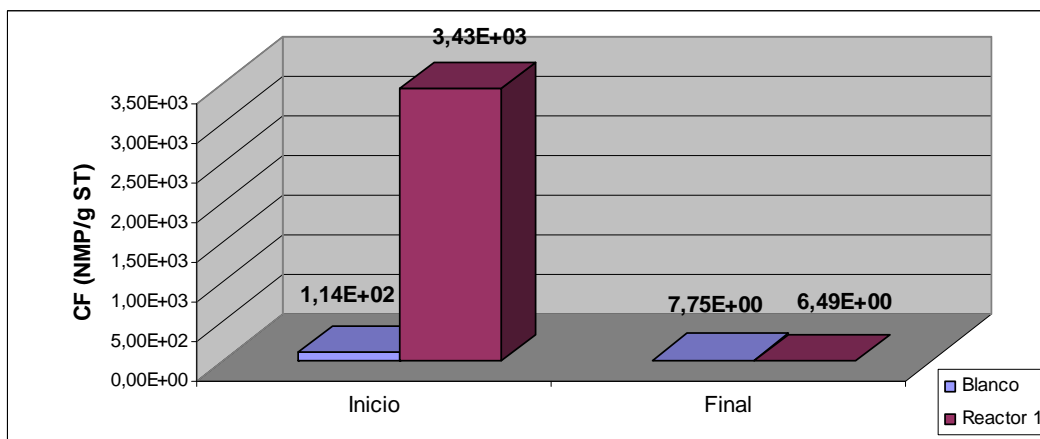
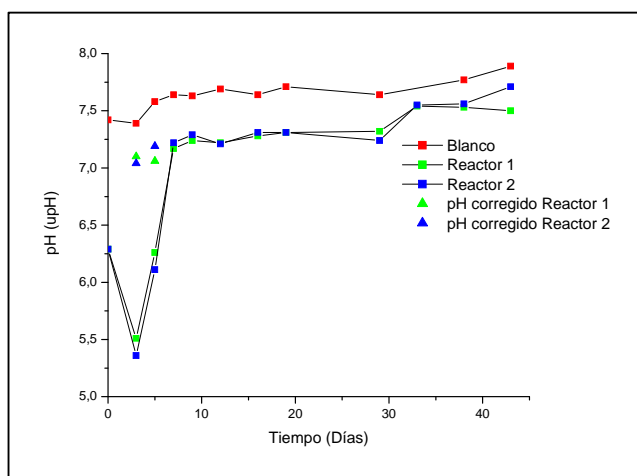


Gráfico N° 4.23: Valores obtenidos en la detección de Coliformes Fecales antes y después del tratamiento, en el blanco y en las mezclas.

4.3.1.1 Evolución de los parámetros durante el transcurso del ensayo

En este apartado se representan gráficamente los valores obtenidos para los parámetros físico-químicos a los cuales se los controló periódicamente, tal como se describió en el apartado 3.1.3. de *Materiales y Métodos*.

pH:



El comportamiento de este parámetro es el esperado para este tipo de ensayos (Gráfico N° 4.23), en donde durante la primer semana se produce la descomposición del material orgánico en compuestos más simples, dando lugar a una continua acidificación del medio.

Gráfico N° 4.23: Evolución temporal del pH en el ensayo termofílico con agitación.

Se observa que a pesar de que el pH fue corregido en dos ocasiones, continuó bajando hasta alcanzar la estabilización alrededor del séptimo día de tratamiento.

Sólidos Totales y Volátiles

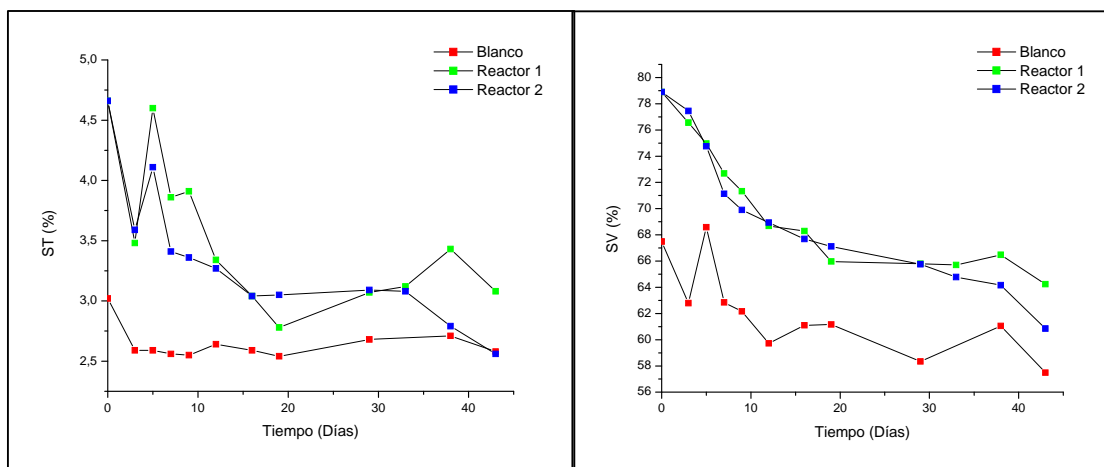


Gráfico N° 4.24: Evolución temporal de los ST y SV en el ensayo termofílico con agitación.

En el **Gráfico N° 4.24** se observa una clara tendencia de disminución de sólidos con el tiempo, tanto de los totales como de los volátiles, tal como era de esperar. La causa del aumento de ST alrededor del día 6 no está claro.

Sólidos Suspendedos Totales y Volátiles

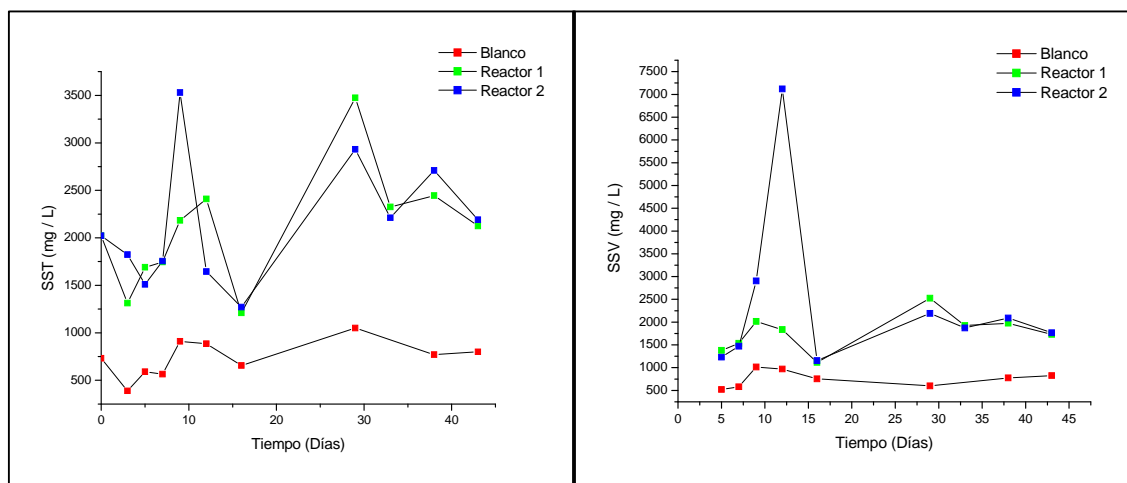


Gráfico N° 4.25: Evolución temporal de los SST y SSV en el ensayo termofílico con agitación.

El comportamiento de los SST no está bien claro, ya que se producen continuas oscilaciones de su valor para ambas réplicas, probablemente asociados a la técnica. En el caso de los SSV, se detectan aumentos hacia el décimo día y posteriormente hacia el día 30, posiblemente como consecuencia de la misma cinética bacteriana, ya que este parámetro se encuentra estrechamente relacionado con el crecimiento bacteriano.

Amonio

Tal como es normal en este tipo de tratamiento y como se mostró en el **Gráfico N° 4.21-d** el contenido de NH_4 aumenta con el tiempo (**Gráfico N° 4.26**), como consecuencia de la amonificación de los compuestos nitrogenados. Balasubramanian y Kasturi Bai (1992) hallaron que el contenido de amonio aumentó en un 70% después de un estudio de un año en donde el estiércol vacuno fue digerido anaeróbicamente. Está claro, que estos aumentos pueden causar la inhibición de la actividad microbiológica. Con respecto a esto, De Baere et al. (1984) ha sugerido que una concentración de 80-100 mg/l de amonio, puede ser limitante, mientras que Webb y Hawkes (1985)

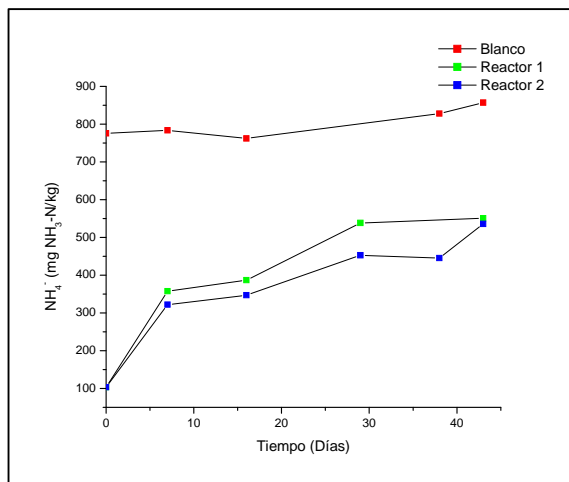


Gráfico N° 4.26: Evolución temporal de los SST y SSV en el ensayo termofílico con agitación.

reportaron que una inhibición significativa de la metanogénesis se hace evidente para concentraciones de amonio de 138 mg/l. Si se observa el **Gráfico N° 4.26** claramente se ve que estos valores reportados fueron ampliamente excedidos en este trabajo, y que sin embargo la metanogénesis no se vio inhibida, al menos durante los primeros 20-25 días de tratamiento. En un estudio batch de características similares al presente trabajo (Callaghan et al., 1999) también se encontró que la

producción de metano no fue inhibida con concentraciones mayores a las expuestas por los dos autores mencionados anteriormente. Esto concuerda también con un estudio de digestión de lodos en donde se halló que la inhibición comenzó a una concentración de NH₄ de 250 mg/l (Kapp, 1992).

Demanda Química de Oxígeno Total y Soluble, y Carbono Orgánico Total

En términos de DQO_T se observa en el **Gráfico N° 4.27** una fuerte reducción de dicho parámetro hasta el día 30. A partir de este momento se producen pequeños aumentos que rompen la tendencia marcada desde el inicio. Dado que el aumento también se produce en el blanco, es posible que este aumento haya sido ocasionado por algún fallo en el equipo. Por lo tanto, la causa del comportamiento sobre el final de la curva, no está clara.

En cuanto a la DQO_S se observa en general una tendencia de disminución, aunque a partir del día 38, se observa un aumento en todas las curvas. Esto probablemente sea causado por la lisis de los microorganismos, los cuales desprenden al medio el contenido de su protoplasma celular, provocando que el contenido de materia orgánica soluble aumente.

En lo que respecta a la evolución temporal del COD, en el **Gráfico N° 4.27** se aprecia un aumento inicial de los valores, debido a la solubilización de la materia

orgánica hasta el día 30 aproximadamente. Posteriormente la concentración de COD se estabiliza en torno a 1700 ppm, observándose a partir del día 38 un ligero aumento, el cual se relaciona con los aumentos detectados en la DQO_S, lo cual confirma los posibles efectos de la lisis bacteriana.

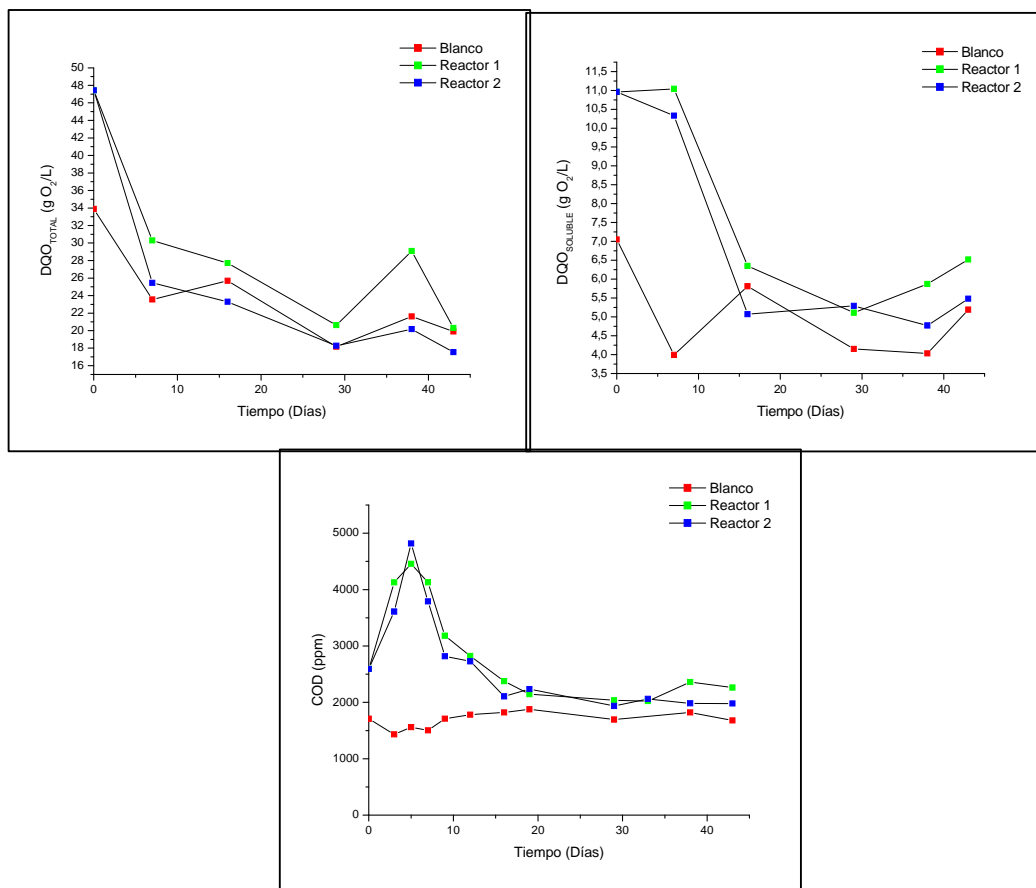


Gráfico N° 4.27: Evolución temporal de la DQO_T (superior izquierda), DQO_S (superior derecha) y COT (inferior) en el ensayo termofílico con agitación.

Ácidos Grasos Volátiles

El **Gráfico N° 4.28** muestra la evolución temporal de los AGV, pudiéndose apreciar una fuerte acumulación, durante aproximadamente los primeros 12 días, de los ácidos grasos más complejos (acético, butírico y propiónico), siendo el propiónico el último en descomponerse en compuestos más simples. Posteriormente se observa la estabilización de todos los AGV, destacándose sobre el final del tratamiento, un pequeño aumento del acético, probablemente como consecuencia de la lisis bacteriana.

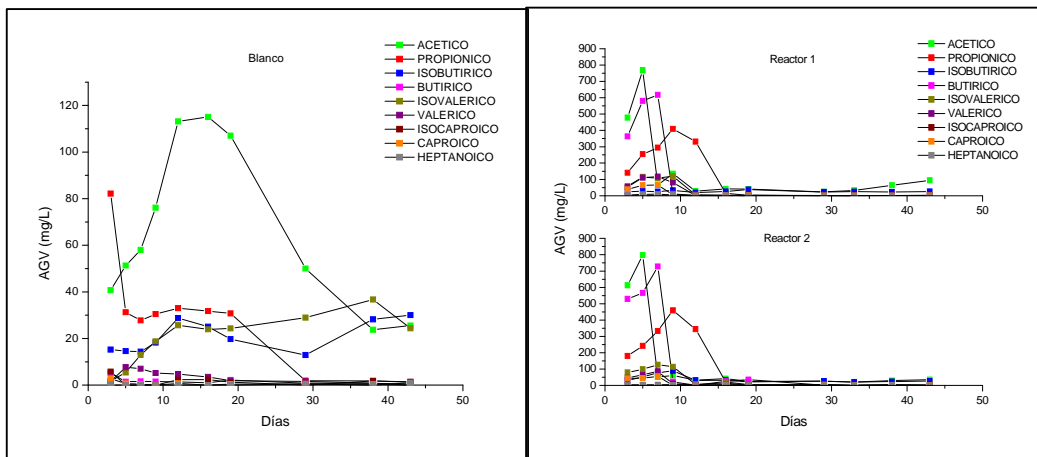


Gráfico N° 4.28: Evolución temporal de los AGV en el ensayo termofílico con agitación.

4.3.1.2 Producción de metano alcanzada en los ensayos en termofílico

El **Gráfico N° 4.29** presenta el rendimiento en metano para los ensayos termofílicos con agitación.

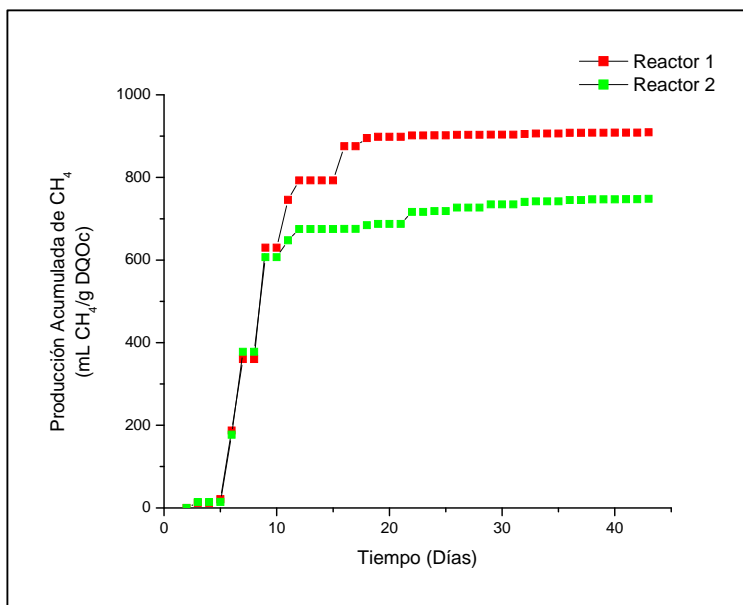


Gráfico N° 4.29: Producción acumulada de CH_4 en el ensayo termofílico con agitación.

En primer lugar, puede observarse que ambas réplicas presentan un comportamiento análogo, con exactamente un mismo tiempo de arranque. En cuanto al volumen total producido de metano se detecta una diferencia de aproximadamente 200 ml de CH_4 por g de DQO consumida.

Indicar que la generación de metano se ve fuertemente reducida a partir de aproximadamente el día 20. Dado que en el **Gráfico N° 4.28** no se observan aumentos de ningún ácido, esta disminución en la producción se asocia, bien a que el sustrato ha sido consumido en su totalidad, con lo cual los microorganismos entran en una fase de retardo o inhibición, o bien por el aumento de NH_4 (**Gráfico N° 4.26**), el cual causa el mismo efecto observado.

4.3.2 Biodegradabilidad anaerobia mesofílica en ensayos agitados

La mezcla ensayada en este caso, fue la misma que en el rango termofílico: 25% de Estiércol vacuno y 75% de lodos de EDAR. El porcentaje de inoculación, del 10%.

A continuación, en la **Tabla N° 4.14** se exponen los valores iniciales y finales de los parámetros analizados en el ensayo, junto con los del ensayo blanco de control.

Tabla N° 4.14: Valores iniciales y finales correspondientes al ensayo mesofílico con agitación.

PARAMETRO	BLANCO		INICIO DEL TRATAMIENTO	FINAL DEL TRATAMIENTO	
	Inicio	Final		Reactor 1	Reactor 2
pH (upH)	7,05	6,62	6,22	7,62	7,66
Sólidos Totales (%)	2,02 ± 0,04	2,03 ± 0,01	4,27 ± 0,06	2,87 ± 0,05	3,04 ± 0,00
Sólidos Volátiles (% s/peso seco)	58,43 ± 2,43	55,22 ± 0,15	79,09 ± 0,35	59,96 ± 0,69	60,60 ± 0,35
Sol. Suspendidos Totales (mg/L)	110,00 ± 48,08	245,00 ± 7,07	954,00 ± 202,82	1385,00 ± 21,21	1675,00 ± 4,950
Sol. Suspendidos Volátiles (mg/L)	nd	305,00 ± 21,21	nd	1155,00 ± 35,36	1400,00 ± 28,28
Amonio (mg NH ₃ -N/kg)	610,40 ± 7,80	160,66 ± 2,98	93,02 ± 1,07	431,68 ± 41,70	485,10 ± 12,00
Nitrógeno Total (% s/peso seco)	12,02 ± 1,39	3,43 ± 0,92	5,04 ± 0,59	3,76 ± 0,13	3,41 ± 0,12
DQO Total (g/L)	23,44 ± 0,38	19,95 ± 2,41	45,15 ± 0,38	21,66 ± 0,74	21,13 ± 0,00
DQO Soluble (g/L)	nd	1,04 ± 0,11	9,25 ± 0,00	4,38 ± 0,07	5,20 ± 0,33
Alcalinidad (mg CaCO ₃ /L)	2580 ± 10	200 ± 1	1400 ± 40	6170 ± 40	6950 ± 760
Carbono Orgánico Total (ppm)	298,45 ± 96,38	228,50 ± 0,42	2681,00 ± 165,46	1101,00 ± 138,59	1513,00 ± 21,21
Relación C/N	2,82	9,33	9,10	9,25	10,31
Acidez Total (mg Acético/L)	592,9	227,6	381,4	209,4	353,2
Recuento Metanogénicas (n° bact./mL)	5,2 x 10 ⁸	5,4 x 10 ⁸	4,96 x 10 ⁸	1,39 x 10 ⁹	1,26 x 10 ⁹

En los **Gráficos N° 4.30, 4.31 y 4.32** se presentan gráficamente los valores iniciales y finales de aquellos parámetros a los que no se realizó seguimiento periódico durante el transcurso del ensayo.

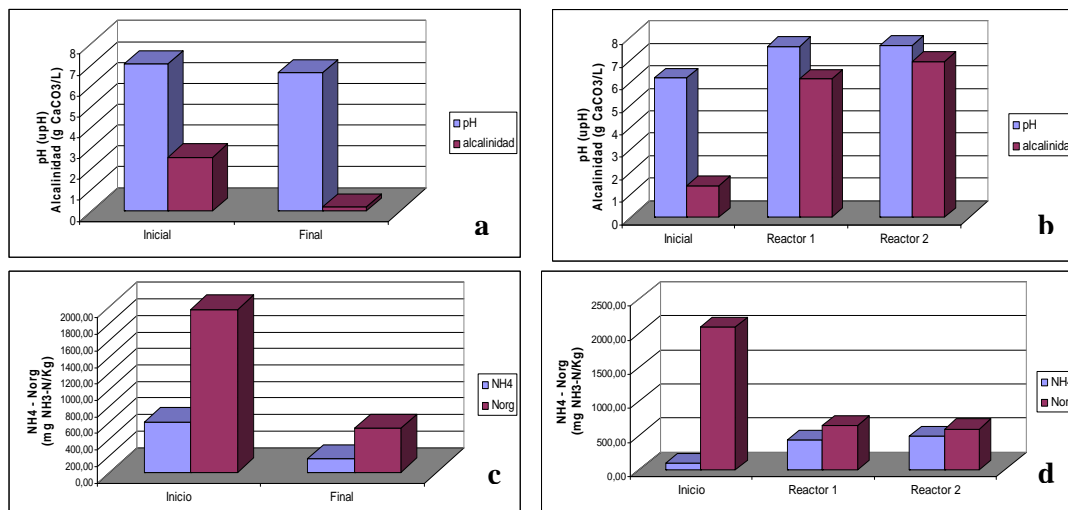


Gráfico N° 4.30: Valores iniciales y finales de pH y Alcalinidad obtenidos en el blanco mesofílico (a), y en las mezclas por duplicado (b) y de NH₄ y N_{org} para el blanco (c) y para las mezclas (d), pertenecientes al ensayo mesofílico con agitación.

El **Gráfico N° 4.30** pone de manifiesto aquí también un marcado aumento (superior al 350%) de la alcalinidad en las mezclas (b) respecto al blanco (a). En cuanto al contenido de amonio se observa en (c) que la concentración de este compuesto disminuye, a diferencia de lo que sucede con el blanco termofílico, y en (d) que el valor aumenta en las mezclas tras el período de tratamiento. Con respecto al contenido de N_{org}, al final del tratamiento se produce una reducción de éste, tal como sucede también con los ensayos en termofílico.

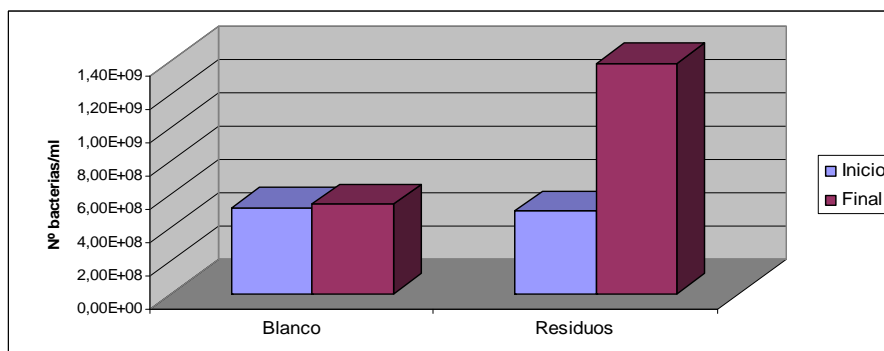


Gráfico N° 4.31: Valores obtenidos para el recuento de microorganismos metanogénicos antes y después del tratamiento mesofílico.

En el **Gráfico N° 4.31** se presentan los resultados obtenidos para el recuento de bacterias metanogénicas tanto en el blanco como en las mezclas. Aquí también se presenta el valor medio obtenido en ambas réplicas. Al inicio del ensayo el número de microorganismos metanógenos es casi similar en el blanco que en los residuos, pero luego del tratamiento se observa un crecimiento de microorganismos muy marcado en los residuos tratados, asegurando por lo tanto, que la actividad metanogénica en los reactores se llevó a cabo.

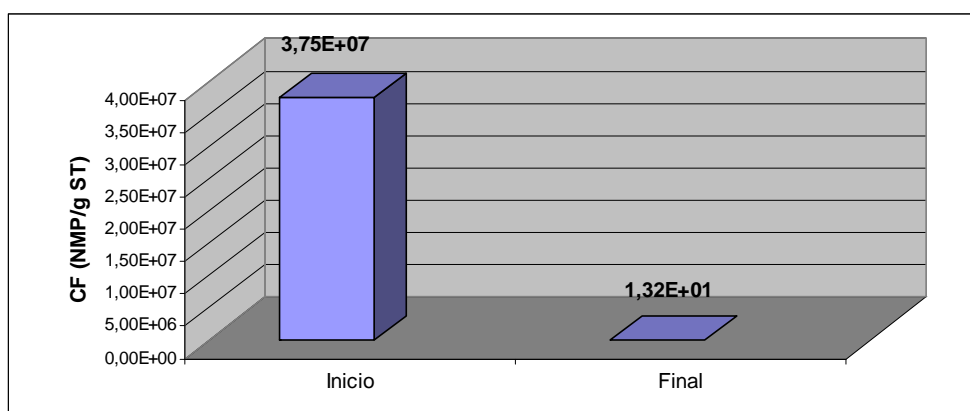


Gráfico N° 4.32: Valores obtenidos en la detección de Coliformes Fecales antes y después del tratamiento mesofílico en las mezclas.

El **Gráfico N° 4.32** da noción del grado de eficacia depurativa de este tratamiento, al menos en lo que respecta a la eliminación de coliformes fecales. En este gráfico puede observarse como el número de coliformes fecales baja drásticamente tras el tratamiento, obteniéndose para los residuos tratados, un valor muy bajo.

4.3.2.1 Evolución de los parámetros durante el transcurso del ensayo

En este apartado se representan gráficamente los valores obtenidos para los parámetros físico-químicos a los cuales se los controló periódicamente, tal como se describió en el apartado 3.1.3. de *Materiales y Métodos*.

pH:

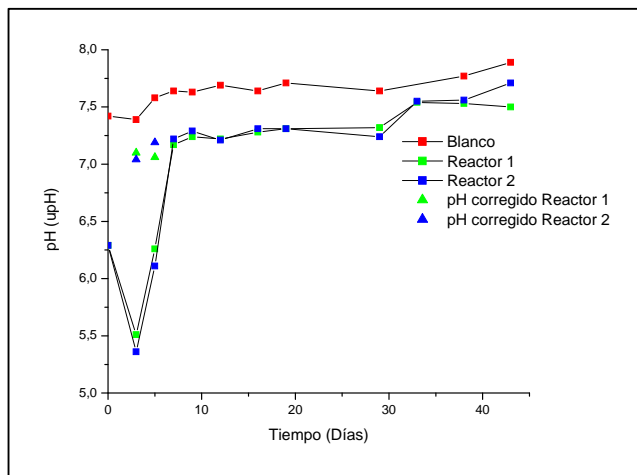


Gráfico N° 4.33: Evolución temporal del pH en el ensayo mesofílico con agitación.

En este caso, el comportamiento de este parámetro fue el esperado para este tipo de ensayos (**Gráfico N° 4.33**), registrándose valores ácidos durante la primer semana y luego una estabilización en valores cercanos a la neutralidad.

Sólidos Totales y Volátiles

En el **Gráfico N° 4.34** se observa una clara tendencia de disminución de sólidos con el tiempo, tanto de los totales como de los volátiles, tal como era de esperarse.

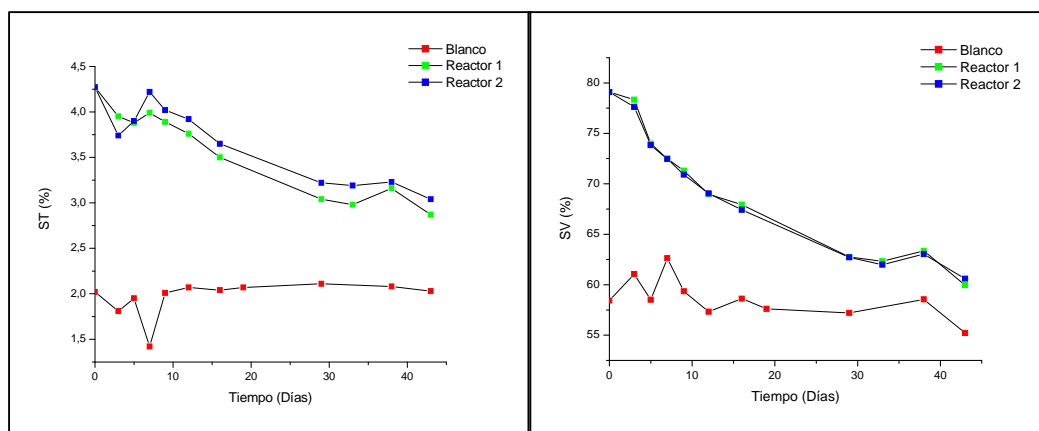


Gráfico N° 4.34: Evolución temporal de los ST y SV en el ensayo mesofílico con agitación.

Sólidos Suspendedos Totales y Volátiles

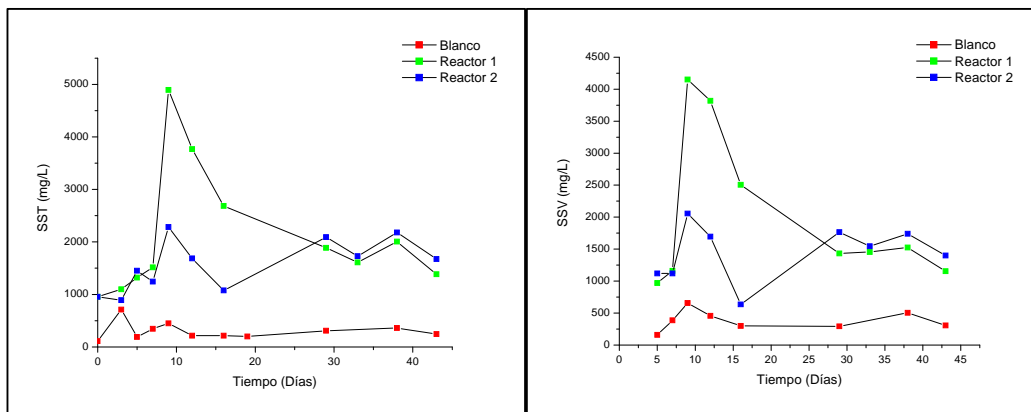


Gráfico N° 4.35: Evolución temporal de los SST y SSV en el ensayo mesofílico con agitación.

El comportamiento de los SST no está claro, ya que se producen continuas oscilaciones asociadas a la técnica de medida. En cualquier caso, se observa un comportamiento similar de los SST y los SSV. Está claro que el aumento producido en ambos parámetros durante los primeros días del ensayo corresponde a una solubilización de la materia orgánica por parte de los microorganismos.

Amonio

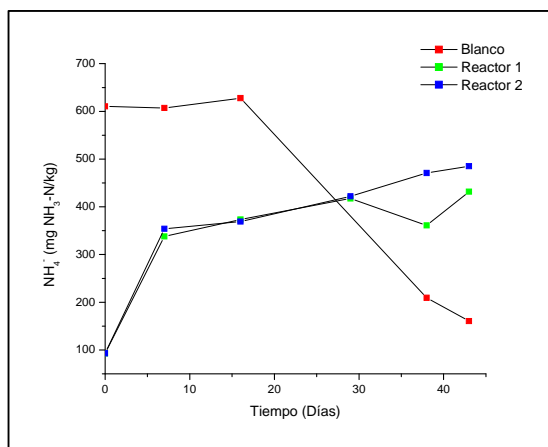


Gráfico N° 4.36: Evolución temporal de los SST y SSV en el ensayo mesofílico con agitación.

Tal como es normal en este tipo de tratamiento y como se mostró en el **Gráfico N° 4.30** el contenido de este compuesto aumenta con el tiempo (**Gráfico N° 4.36**), como consecuencia de la amonificación de los compuestos nitrogenados, detectándose un súbito aumento en el séptimo día de ensayo, luego del cual, la pendiente de la curva se hace menor.

Demanda Química de Oxígeno Total y Soluble, y Carbono Orgánico Total

En términos de DQO_T se observa aquí también (**Gráfico N° 4.37**) una fuerte reducción de dicho parámetro hasta el día 30. A partir de este momento se produce un ligero aumento atribuible a las mismas causas que en el ensayo en termofílico.

En cuanto a la DQO_S el comportamiento también es similar al estudio en rango termofílico, detectándose aumentos tanto al inicio del ensayo, como en su final.

En lo que respecta a la evolución temporal del COD, en el **Gráfico N° 4.37** se aprecia un aumento inicial de los valores, debido a la solubilización de la materia orgánica hasta el día 30 aproximadamente. A partir de este día los valores se estabilizan en valores menores a 1500 ppm. Se observa en una de las replicas un aumento en el último día de tratamiento, lo cual se asocia a los posibles efectos de la lisis bacteriana.

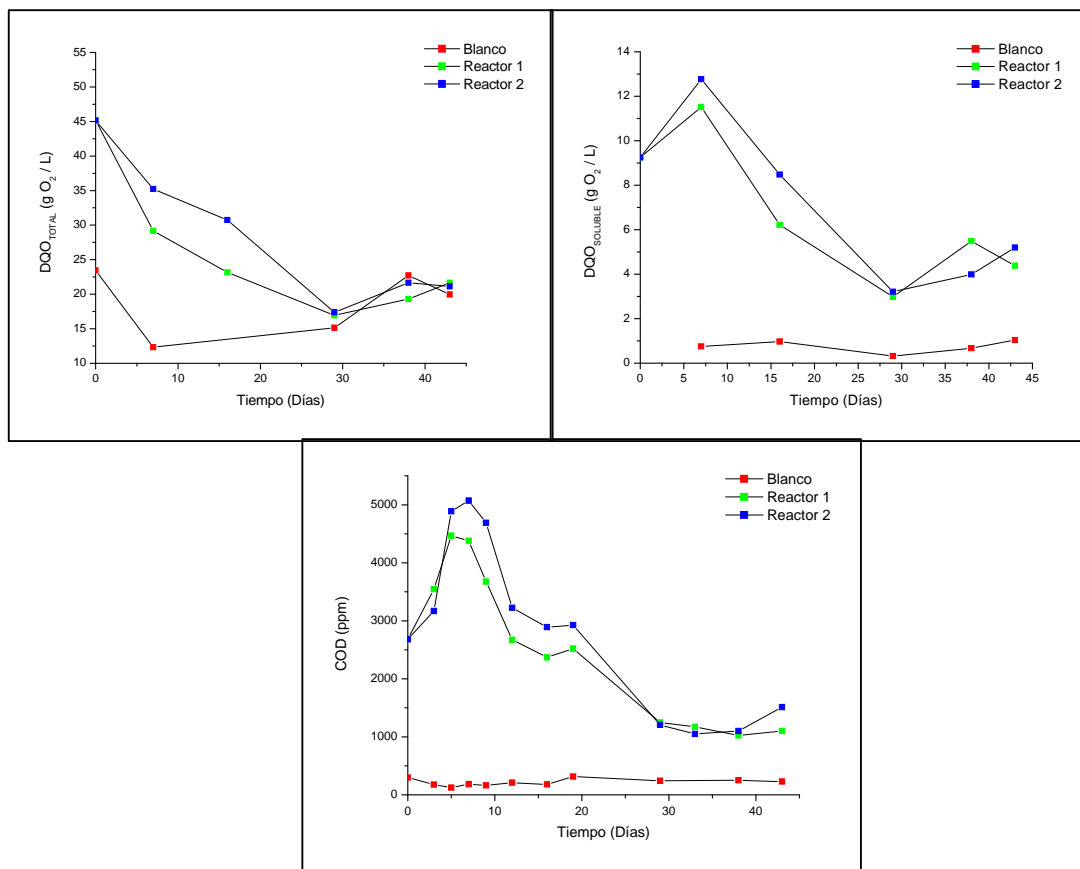


Gráfico N° 4.37: Evolución temporal de la DQO_T (superior izquierda), DQO_S (superior derecha) y COT (inferior) en el ensayo mesofílico con agitación.

Ácidos Grasos Volátiles

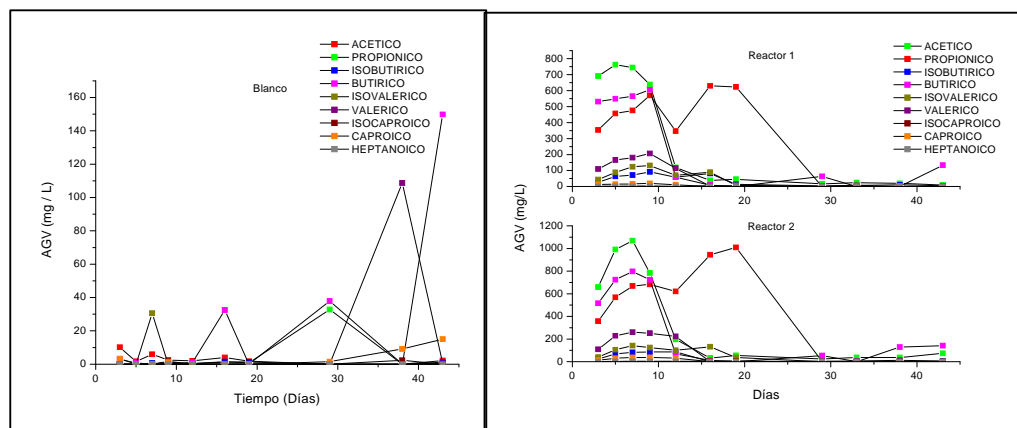


Gráfico N° 4.38: Evolución temporal de los AGV en el ensayo termofílico con agitación.

El **Gráfico N° 4.38** muestra la evolución temporal de los AGV, pudiéndose apreciar una fuerte acumulación durante aproximadamente los primeros 12 días de todos los ácidos grasos, destacándose los más complejos (acético, butírico y propiónico). Durante los días 15 a 20, se observa un nuevo aumento del ácido propiónico, no hallándose una causa comprobada de dicho comportamiento. Probablemente este hecho sea consecuencia de algún proceso de inhibición no detectado de los microorganismos consumidores de propiónico, con lo que la concentración de este ácido aumente dentro del reactor.

4.3.2.2 Producción de metano alcanzada en los ensayos en mesofílico

El **Gráfico N° 4.39** presenta el rendimiento en metano para los ensayos mesofílicos con agitación. Los resultados están expresados en mL de CH_4 por gramo de DQO_5 consumida.

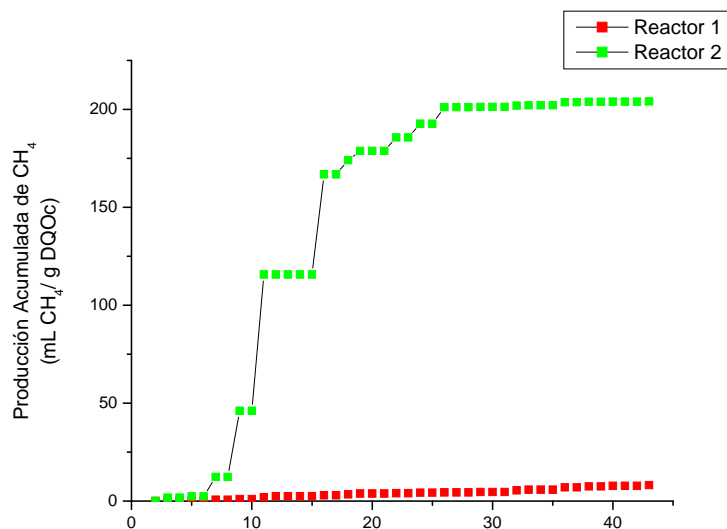


Gráfico N° 4.39: Producción acumulada de CH₄ en el ensayo mesofílico con agitación.

Como puede observarse en el **Gráfico N° 4.39** las réplicas no muestran un comportamiento similar en cuanto a la producción de CH₄ por gramo de DQO consumida. Sin embargo, como se vio anteriormente, la evolución de todos los parámetros analizados resultó equivalente para ambas réplicas, con lo cual la causa de esta diferencia se atribuye a una fuga no detectada en el reactor. Por lo tanto, el análisis siguiente, se hace teniendo en cuenta únicamente la réplica que no presentó problemas de fugas.

En cuanto al volumen total producido de metano el mismo fue aproximadamente de 200 ml de CH₄ por g de DQO consumida.

Indicar que la generación de metano se ve fuertemente reducida a partir de aproximadamente el día 25. La explicación a esto es análoga a la descrita para el caso termofílico.

4.3.3 Comparación de los Ensayos en Termofílico vs. Mesofílico

A modo resumen, se presenta en la **Tabla N° 4.15** los aspectos más importantes que permiten definir una comparación de los tratamientos en los diferentes rangos de

temperatura. Los valores presentados corresponden al valor medio de cada tratamiento, aprovechando la analogía de los resultados obtenidos. Solo en el caso de la producción de CH_4 en mesofílico para la mezcla, se toma el valor alcanzado en uno de los reactores.

Tabla N° 4.15: Comparación entre los tratamientos mesofílico y termofílico con agitación.

Parámetro	MESOFILICO	TERMOFILICO
% de SV eliminado	47,2	51,9
Volumen total de CH_4 producido (L)	1,41	8,74
Prod. específica de CH_4 (mL CH_4 /g SV reducido)	53,85	170,90
Tiempo de arranque (días)	5	3

A partir de la **Tabla N° 4.15** se observa que en cuanto a la eficacia de eliminación de sólidos, el tratamiento termofílico resultó ser más eficiente.

Con respecto al volumen total de CH_4 el tratamiento termofílico produjo un volumen mucho mayor, pero este valor se encuentra influenciado por el volumen total de muestra a codigirir, ya que como se mostró en la **Tabla N° 3.1** del capítulo de *Materiales y Métodos*, el volumen de los reactores en rango termofílico fue mayor que el de los mesofílicos. Por esta razón se adoptó la Producción Específica de CH_4 como parámetro de comparación. En cualquier caso, considerando este valor, el tratamiento termofílico fue mucho más eficiente que el mesofílico, como era de esperar.

Por último, en lo que respecta al tiempo de arranque, prácticamente no hubo diferencias en este parámetro.

5. CONCLUSIONES

Una vez concluido el presente trabajo, se desglosan aquí, las principales conclusiones, las cuales responden a los objetivos planteados.

OBJETIVO 1: “DETERMINAR EL PORCENTAJE DE MEZCLA ÓPTIMO ESTIÉRCOL - LODOS DE EDAR PARA LA CODIGESTIÓN EN CONDICIONES DE TEMPERATURA TERMOFÍLICAS (55 °C)”.

✓ El porcentaje de mezcla más eficiente de los tres evaluados, en condiciones termofílicas, fue el correspondiente a la mezcla que contiene 25% v/v de Estiércol vacuno y 75% v/v de Lodos Mixtos procedentes de una EDAR. Los parámetros evaluados que permitieron llegar a este resultado se centraron por un lado, en la eficiencia de remoción de materia orgánica, y por el otro en la eficiencia en cuanto a la producción de metano. Por lo tanto, los parámetros más representativos para esta selección fueron: 62% y 75,7% de eliminación de DQO y COD, respectivamente; volumen de metano producido por gramo de DQO consumida (2200 ml CH₄/g DQO_c frente a 600 y 700 ml CH₄/g DQO_c), producción específica de CH₄ (306 ml CH₄/g SV eliminado, frente a 54 y 35 ml CH₄/g SV eliminado), y tiempo de arranque (12 días frente a 22 días, aproximadamente).

✓ Así mismo, se comprobó que esta mezcla posee un menor porcentaje de CH₄ en la composición del biogás, con respecto a las otras dos, debido a que la primera resultó ser menos alcalina: se comprobó que a mayor cantidad de estiércol presente en la muestra a codigerir, mayor la alcalinidad y por lo tanto, mayor el porcentaje de metano constituyente.

OBJETIVO 2: “DETERMINAR EL PORCENTAJE DE MEZCLA ÓPTIMO ESTIÉRCOL - LODOS DE EDAR PARA LA CODIGESTIÓN EN CONDICIONES DE TEMPERATURA MESOFÍLICAS (35 °C)”.

✓ En este caso no se halló una mezcla que se destacara con respecto a las demás por tener mayores eficiencias, ya sea en eliminación de materia orgánica o en el

rendimiento de CH_4 , sino más bien, los resultados obtenidos fueron poco concluyentes, no existiendo una tendencia clara en los parámetros evaluados. De todas formas, los volúmenes obtenidos de biogás fueron, en general, mucho más pequeños que los producidos en rango termofílico, con lo cual, las diferencias entre las tres mezclas son casi despreciables. Sin embargo, la mezcla seleccionada presentó mucho menor tiempo de arranque con respecto a las otras dos, lo que la hace destacable frente a las demás: 12 vs. 19 días.

Al llevar esta mezcla seleccionada a un nuevo ensayo de biodegradabilidad en los dos rangos de temperatura, e incorporándole agitación mecánica, se comprobó que el proceso de codigestión anaerobia para la mezcla estiércol de vaca-lodos de EDAR resulta más eficiente en condiciones termofílicas frente a mesofílicas, alcanzándose importantes mejoras en cuanto a eficacias depurativas y rendimientos de generación de metano.

Está claro que un tratamiento en condiciones termofílicas implica un mayor requerimiento energético, con lo cual el costo asociado al mismo, puede ser demasiado elevado. Por lo tanto, la selección de uno u otro tratamiento, dependerá del resultado de un análisis costo-beneficio, en el que el papel principal lo jugará la dimensión de la planta, o lo que es lo mismo, los volúmenes que serán necesarios tratar.

Como sugerencias para futuros ensayos, se destacan las siguientes:

- Realizar nuevos ensayos en rango mesofílico repitiendo las mezclas utilizadas en el presente trabajo, de manera de poder hallar aquella que presente mejores eficiencias y rendimientos. Debido a que por naturaleza en este rango de temperatura los volúmenes generados de biogás, son menores que en rango termofílico, quizás sería recomendable utilizar reactores de mayor capacidad volumétrica, disminuyendo así los posibles errores ocasionados en las determinaciones analíticas, principalmente en lo que respecta al biogás generado.

- Realizar análisis estadísticos a cada grupo de datos obtenido, de manera de poder observar tendencias y diferencias significativas, aunque aparentemente no existan. Cabe aclarar que en el presente trabajo, el tratamiento estadístico de los datos no fue posible por cuestiones de tiempo.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA, AWWA, WPCF (1989). *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*. Editorial Días De Santos, S.A. Edición en Español (1992).

Balasubramanian, P. R. y Kasturi Bai, R. (1992). *Evaluation of Nutrient Recovery After Anaerobic Digestion of Cattle Dung in a Family Size Biogas Plant (Short Communication)*. Biomass and Bioenergy. Vol 3, No. 5, pp. 377-380.

Caballero de la Calle, J. R. y Alcobendas Cobo, P. J. (2002) *Cebadero industrial de terneros en Villaluenga de la Sagra (Toledo)* (Proyecto) – Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Agrícola – Universidad de Castilla – La Mancha. Ciudad Real.

Callaghan, F. J.; Wase, D. A. J.; Thayanithy, K. y Forster, C. F. (1998). *Co-digestion of waste organic solids: batch studies*. Bioresource Technology 67 (1999) 117-122.

De Baere, L. A.; Devockt, M.; Assche, P.; Verstraete, W.O. (1984). *Influence of high NaCl SALT levels on the anaerobic digestion process*. Water Research 18, 543-548.

Directiva 75/442/CEE del Consejo, de 15 de Julio de 1975, relativa a los residuos.

EIPPCB 2001. *Integrated pollution prevention and control (IPPC) reference document and best available techniques for the intensive rearing of poultry and pigs*. European IPPC Bureau, Seville, Spain. <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/> [URL consultado en octubre de 2008].

García, K. (2007). *Estudio sobre producción, composición, tratamientos y destino de los efluentes generados por la actividad lechera*. Tesis de grado para la Lic. en Tecn. Ambiental.

Kapp, H. (1992). *The efecto of higher pressures on the mesophilic and the termophilic anaerobic sludge digestion*. In: Proc. Int. Symp. On Anaerobic Digestion os Solid Waste, 14 – 17 Abril, Venecia, Italia. pp. 85-94.

- Middlebrooks, E. J.; Middlebrooks, C. H.; Reynolds, J. H.; Watters, G. Z.; Reed, S. C. y George, D. B. (1982). *Wastewater Stabilization Lagoon Design, Performance and Upgrading*. Macmillan Pub. Co., Nueva York.
- Misi, S. N. y Forster, C. F. (2001). *Batch co-digestion of two-component mixture of agro-wastes*. Institution of Chemical Engineers. Trans IChemE, Vol 79, Part B.
- Montero, B. (2006). *Desarrollo de las técnicas microbiológicas para el seguimiento de la dinámica de los principales grupos bacterianos implicados en el proceso anaerobio termofílico para el tratamiento de residuos con alto contenido en sólidos*. Tesis doctoral.
- Moreno, M. D. (1991). *Depuración por lagunaje de aguas residuales*. Manual de Operadores. MOPT. Madrid.
- PNIR – *Plan Nacional Integrado de Residuos*. 2007 – 2015. Anexo 5: II Plan Nacional de Lodos de Depuradora (II PNLD).
- Taverna, M.; Charlón, V.; Panigatti, C.; Castillo, A. y Serrano, P. (2004). *Manejo de los residuos originados en las instalaciones de ordeño*. INTA (ed.). Rafaela, Argentina. 75 pp.
- Upton, M. 1997. *Intensification or extensification: which has the lowest environmental burden?* WAR/RMZ. N° 88. FAO. Roma, Italia.
- Webb, A. R.; Hawkes, F. R. (1985). *The anaerobic digestion of poultry manure: variation of gas yield with influent concentration and ammonium-nitrogen levels*. *Agricultural Wastes* 14, 135-156.